

T H E S E

présentée à

L'UNIVERSITE DE PROVENCE

CENTRE DE SAINT-JEROME

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Hossein AGHAI-KHAFRI

(Ecole Normale Supérieure de Téhéran, IRAN)

ETUDE DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

DES MELANGES RECIPROQUES DE NITRATES-BROMURES ET HYDROXYDES

ALCALINS FONDUS

Soutenue le 10 Juillet 1974 devant la Commission d'Examen

MM. Y. DOUCET

Président

H. TACHOIRE

J.C. MATHIEU

Examineurs

Mme M. GAUNE-ESCARD



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549012_0011

T H E S E

présentée à

L'UNIVERSITE DE PROVENCE

CENTRE DE SAINT-JEROME

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Hossein AGHAI-KHAFRI

(Ecole Normale Supérieure de Téhéran, IRAN)

ETUDE DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

DES MELANGES RECIPROQUES DE NITRATES-BROMURES ET HYDROXYDES

ALCALINS FONDUS

Soutenue le 10 Juillet 1974 devant la Commission d'Examen

MM. Y. DOUCET

Président

H. TACHOIRE

J.C. MATHIEU

Examineurs

Mme M. GAUNE-ESCARD

UNIVERSITE DE PROVENCE

(AIX-MARSEILLE I)

PERSONNEL ENSEIGNANT

(U.E.R. Scientifiques)

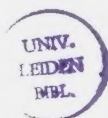
Professeurs titulaires

MM.	BIZOUARD Michel	Physique
	BLANCHARD André	Mathématiques générales
Mme	BLANCHARD Christiane	Mathématiques
MM.	BODIOU Georges	Mathématiques appliquées
	BODOT Aubert	Chimie
	BONNEAU Marcel	Mathématiques
	CADILHAC Michel	Physique
	CARPENI Georges	Chimie
	CASAL Pierre	Mécanique rationnelle et appliquée
Mle	CLARION Claire	Mécanique des Fluides
	DESNUELLE Pierre	Chimie Biologique
	DOUCET Yves	Physique
	FAVRE Alexandre	Mécanique de l'atmosphère et météorologie
	FEHRENBACH Charles	Astronomie
	FOURES Léonce	Mathématiques
	FRAISSE Roland	Mathématiques
Mme	FURNESTIN Marie-Louise	Biologie animale
MM.	GIRARDIE Adrien	Zoologie
	GOVERNET	Géologie appliquée
	GUENOCHÉ Henri	Mathématiques appliquées
	HERVE Jacques	Electronique
	HUGON Maurice	Psycho-physiologie
	JULG André	Chimie théorique
	LAFFITE Marc	Chimie
	MALE Damien	Physique
	MANDELBROJT Jacques	Physique
	MARCHIS-MOUREN Guy	Chimie biologique
	MERIGOUX Roger	Physique industrielle
	NAUDET Maurice	Chimie des Corps Gras
	NEGRE Robert	Biologie végétale
	SIMON Claude	Physiologie animale
	SOURIAU Jean-Marie	Méthodes mathématiques de la Physique
Mme	TAXY Suzanne	Géologie historique
MM.	VALENSI Jacques	Mécanique expérimentale des fluides
	VISCONTI Antoine	Physique théorique

Professeurs sans chaire.

MM.	BOREL Fernand	Techniques mathématiques de la physique
	BOUDET Roger	Mathématiques
Mle	CATZIGRAS France	Géologie historique
Mle	CHANDEBOIS Rosine	Biologie animale
MM.	COMBET Serge	Chimie
Mme	DELACHE Solange	Mathématiques
MM.	FARDOUX Gérard	Mathématiques
	FEUGEAS Claude	Chimie
	FOUGEREAU Michel	Biochimie
	GILLET André	Mathématiques
	GUERMEUR	Physique
	HALBWACHS François	Physique
	HENNEQUIN Jacques	Electronique
	MANUCEAU Jérôme	Mathématiques
	MERDY Henri	Physique
Mle	PICHENOT Mathilde	Biologie Végétale
M.	PUJOL Louis	Chimie
M.	SARDA Louis	Biochimie
Mme	SIRUGUE Madeleine	Physique
M.	TACHOIRE Henri	Chimie

Maîtres de Conférences.



MM.	BELAICHE Jean-Pierre	Microbiologie
	BENARROCHE Marcel	Physique
	BENLIAN	Chimie
	BREUNEVAL Jacques	Mathématiques
	CASALOT André	Chimie
	CRESP Jean	Biologie animale
	DELAAGE Michel	Biochimie
Mle	DETRAZ Jacqueline	Mathématiques
MM.	LAVAGNE André	Biologie végétale
	MARTINET Bernard	Mathématiques
	MOULINS Maurice	Biologie végétale
	PANTALONI Jacques	Thermodynamique
	PUJOL Rémy	Psycho-physiologie
	ROSAY Jean-Pierre	Mathématiques
	SOUBLIN Jean-Pierre	Mathématiques
	STREIFF Roland	Chimie

Chargés d'Enseignement.

M.	DELEUIL Roger	Physique
----	---------------	----------

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Monsieur le Professeur Y. DŮCET, Directeur du Laboratoire de Thermodynamique des Sels Fondus associé au C.N.R.S., en m'accueillant, m'a permis de commencer cette étude dès mon arrivée à son laboratoire. Je tiens à lui exprimer ici ma profonde gratitude pour ses conseils et encouragements qu'il m'a prodigués au cours de ce travail.

Monsieur le Professeur H. TACHOIRE, Directeur du Laboratoire de Thermo-chimie, a bien voulu juger ce travail qui, bien que dans un domaine différent, s'apparente aux recherches sur les solutions moléculaires ; qu'il trouve, ici, l'expression de mes plus vifs remerciements.

Monsieur J.C. MATHIEU, Maître de Recherche au C.N.R.S., malgré ses occupations scientifiques au Laboratoire de Thermodynamique et Physico-chimie métallurgique de E.N. S.E.E.G. à Grenoble, a bien voulu s'intéresser à mon travail et faire partie de la Commission d'examen; je lui adresse tout particulièrement mes plus vifs remerciements.

Madame M. GAUNE-ESCARD, Docteur ès-sciences et chargée de recherche au C.N.R.S., à l'origine de ce travail au Laboratoire de Thermodynamique des Sels Fondus m'a toujours efficacement conseillé et aidé au cours de ces travaux ; qu'elle veuille bien trouver, ici, l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je remercie particulièrement Monsieur J.P. BROS qui dirige l'équipe de calorimétrie du laboratoire de Chimie Physique Générale pour l'aide amicale qu'il m'a apportée dans le domaine de la microcalorimétrie à haute température et l'accord d'effectuer une partie de ce travail dans son laboratoire.

J'adresse mes remerciements à mes amis et à tous les membres du Laboratoire de Thermodynamique des Sels Fondus, ainsi qu'à Madame FOUQUE et à Monsieur FINIELS et à l'équipe de Calorimétrie du Laboratoire de Chimie Physique Générale, en particulier à Madame GAMBINO, pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je remercie enfin Mesdames BOBIS et JAUSOIN et Monsieur CASSIEN pour la dactylographie et le tirage de ce mémoire.

Enseignant à l'Ecole Normale Supérieure de Téhéran (IRAN), j'ai eu la possibilité d'effectuer ce travail en France, au laboratoire de Thermodynamique des Sels fondus, à l'Université de Marseille.

Que Monsieur le Président de l'Ecole Normale Supérieure et Monsieur le Directeur du département de Chimie qui m'ont permis et accordé de faire ce travail, trouvent ici l'expression de ma très profonde gratitude pour leur confiance et leurs encouragements.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
 <u>CHAPITRE I</u>	
<u>RAPPELS THEORIQUES</u>	5
A - SELS FONDUS PURS	6
I - STRUCTURE	6
II - PRINCIPALES INTERACTIONS IONIQUES	7
B - MELANGES BINAIRES A ION COMMUN	8
I - VARIATION DE L'ENERGIE LORS DE LA REACTION DE MELANGE ..	8
II - SOLUTION REGULIERE	13
III - TRAITEMENT QUASI CHIMIQUE	14
IV - MODELE EN IONS ENTOURES "I.E."	18
1°) Description d'une configuration	18
2°) Détermination des grandeurs thermodynamiques de mélange	20
a) Répartition désordonnée	21
b) Répartition quasi chimique	23
C - MELANGES RECIPROQUES	24
I - DEFINITION	24
II - VARIATION D'ENERGIE LORS DE LA REACTION DE MELANGE	29
III - MODELE DE FLOOD, FORLAND et GRJOTHEIM	31
1°) Evaluation de l'enthalpie de mélange dans un système réciproque	32
2°) Solutions très diluées	35

IV - MODELE DES SOLUTIONS IONIQUES CONFORMES (S.I.C.)	36
V - MODELE EN IONS ENTOURES "I.E."	40
1°) <i>Description d'une configuration de la solution</i>	40
2°) <i>Détermination des grandeurs thermodynamiques de mélange</i>	42

§

§

§

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES PURETE DES PRODUITS ET TRAITEMENT

A - CALORIMETRIE	48
I - LE CALORIMETRE	48
- Four, enceintes et bloc calorimétrique	49
- Régulation thermique	49
- Système d'enregistrement	52
- Mesure de la température expérimentale	52
II - ETALONNAGE DU MICROCALORIMETRE	52
III - MODE OPERATOIRE	54
a) Méthode de la chute	55
b) Méthode du bris d'ampoule	57
c) Méthode du creuset suspendu	58
IV - PRECISION DES MESURES CALORIMETRIQUES	59
B - CRYOMETRIE	64
I - APPAREILLAGE	64
- Le four et la cellule	64
- Enregistrement de la température	65
II - MODE OPERATOIRE	66
C - PURETE DES PRODUITS ET TRAITEMENT	69
I - PURETE	69
II - TRAITEMENT	70

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION	73
ETUDE CALORIMETRIQUE.....	75
A - SYSTEMES BINAIRES A ION COMMUN.....	75
I - SYSTEME NITRATE DE LITHIUM - NITRATE DE POTASSIUM.....	75
- <i>Solutions diluées</i>	75
- <i>Solutions concentrées</i>	79
- <i>Discussion</i>	80
II - SYSTEME BROMURE DE LITHIUM - BROMURE DE POTASSIUM.....	84
III - SYSTEME NITRATE DE POTASSIUM - NITRATE DE SODIUM.....	85
- <i>Solutions diluées</i>	85
- <i>Discussion</i>	89
IV - SYSTEME BROMURE DE SODIUM - BROMURE DE POTASSIUM.....	91
V - SYSTEME HYDROXYDE DE SODIUM - HYDROXYDE DE POTASSIUM.....	93
- <i>Etude calorimétrique</i>	93
- <i>Evaluation du potentiel chimique d'excès</i>	97
VI - SYSTEME NITRATE DE SODIUM - HYDROXYDE DE SODIUM.....	98
- <i>Etude calorimétrique</i>	98
- <i>Solutions diluées</i>	99
- <i>Solutions concentrées</i>	103
- <i>Evaluation du potentiel chimique d'excès</i>	105

VII - SYSTEME NITRATE DE POTASSIUM - HYDROXYDE DE POTASSIUM...	108
- <i>Etude calorimétrique</i>	108
- <i>Evaluation du potentiel chimique d'excès</i>	111
VIII - SYSTEME NITRATE DE SODIUM - BROMURE DE SODIUM.....	115
- <i>Solutions diluées</i>	116
- <i>Solutions concentrées</i>	119
IX - SYSTEME NITRATE DE POTASSIUM - BROMURE DE POTASSIUM.....	126
- <i>Solutions diluées</i>	126
- <i>Solutions concentrées</i>	128
X - SYSTEME NITRATE DE LITHIUM - BROMURE DE LITHIUM.....	132
- <i>Solutions diluées</i>	133
- <i>Solutions concentrées</i>	135
B - SYSTEMES DIAGONAUX RECIPROQUES.....	138
I - SYSTEME RECIPROQUE (Li^+ , K^+ // NO_3^- , Br^-).....	138
1°) SYSTEME NITRATE DE LITHIUM - BROMURE DE POTASSIUM....	139
- <i>Solutions diluées</i>	140
- <i>Solutions concentrées</i>	143
- <i>Détermination expérimentale du facteur</i>	
($\Delta\bar{H}_{\text{LiNO}_3}^\infty - \Delta\bar{H}_{\text{KBr}}^\infty$).....	146
2°) SYSTEME NITRATE DE POTASSIUM - BROMURE DE LITHIUM....	150
- <i>Solutions diluées</i>	150
- <i>Solutions concentrées</i>	152
- <i>Détermination expérimentale du facteur</i>	
($\Delta\bar{H}_{\text{KNO}_3}^\infty - \Delta\bar{H}_{\text{LiBr}}^\infty$).....	155

3°) INFLUENCE DU CHOIX DE ΔH_0 LORS DE L'ESTIMATION DES ENTHALPIES DE MELANGE.....	157
II - SYSTEME RECIPROQUE (Na^+ , K^+ // NO_3^- , Br^-).....	162
1°) SYSTEME NITRATE DE SODIUM - BROMURE DE POTASSIUM.....	164
- <i>Solutions diluées</i>	164
- <i>Solutions concentrées</i>	167
- <i>Détermination expérimentale du facteur</i> ($\Delta \bar{H}_{\text{NaNO}_3}^\infty - \Delta \bar{H}_{\text{KBr}}^\infty$).....	170
2°) SYSTEME NITRATE DE POTASSIUM - BROMURE DE SODIUM.....	176
- <i>Solutions diluées</i>	176
- <i>Solutions concentrées</i>	178
- <i>Détermination expérimentale du facteur</i> ($\Delta \bar{H}_{\text{KNO}_3}^\infty - \Delta \bar{H}_{\text{NaBr}}^\infty$).....	182
3°) INFLUENCE DU CHOIX DE ΔH_0 LORS DE L'ESTIMATION DES ENTHALPIES DE MELANGE.....	187
III - SYSTEME RECIPROQUE (Na^+ , K^+ // OH^- , NO_3^-).....	190
1°) SYSTEME HYDROXYDE DE SODIUM - NITRATE DE POTASSIUM...	191
- <i>Solutions diluées</i>	192
- <i>Solutions concentrées</i>	195
2°) SYSTEME HYDROXYDE DE POTASSIUM - NITRATE DE SODIUM...	199
- <i>Solutions diluées</i>	199
- <i>Solutions concentrées</i>	203

3°) INFLUENCE DU CHOIX DE ΔH_0 LORS DE L'ESTIMATION DES ENTHALPIES DE MELANGE.....	207
ETUDE CRYOMETRIQUE.....	211
I - SYSTEME RECIPROQUE (Li^+ , K^+ // NO_3^- , Br^-).....	211
1°) MELANGE NITRATE DE LITHIUM - BROMURE DE POTASSIUM...	212
- <i>Solutions diluées</i>	214
- <i>Evaluation du potentiel chimique d'excès du nitrate de lithium</i>	215
2°) MELANGE NITRATE DE POTASSIUM - BROMURE DE LITHIUM...	222
II - SYSTEME RECIPROQUE (Na^+ , K^+ // NO_3^- , Br^-).....	227
1°) MELANGE NITRATE DE SODIUM - BROMURE DE POTASSIUM....	228
- <i>Solutions diluées</i>	228
- <i>Essai d'évaluation du potentiel chimique d'excès du nitrate de sodium</i>	237
2°) MELANGE NITRATE DE POTASSIUM - BROMURE DE SODIUM....	241
- <i>Solutions diluées</i>	241
ESSAI D'INTERPRETATION ENERGETIQUE DE RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	248
a) <i>Mélanges binaires à ion commun</i>	248
b) <i>Systèmes réciproques</i>	254

CHAPITRE IV

EVALUATION SUR TOUT LE DOMAINE DE CONCENTRATION DES ENTHALPIES DE FORMATION DES SYSTEMES RECIPROQUES DE SELS FONDUS	258
I - INTRODUCTION	258
II - MODE DE REPRESENTATION D'UN SYSTEME RECIPROQUE	259
1°) <i>en concentration</i>	259
2°) <i>Représentation d'une quatrième variable</i> <i>(Température, fonction d'excès)</i>	261
III - UTILISATION DU MODELE "I.E." POUR LE CALCUL DES FONCTIONS D'EXCES DES SYSTEMES RECIPROQUES	261
IV - APPLICATION AUX SYSTEMES RECIPROQUES $(\text{Li}^+, \text{K}^+//\text{NO}_3^-, \text{Br}^-)$, $(\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{NO}_3^-, \text{Br}^-)$ et $(\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{OH}^-, \text{NO}_3^-)$	266
I - SYSTEME $(\text{Li}^+, \text{K}^+//\text{NO}_3^-, \text{Br}^-)$	267
a) <i>Données utilisées</i>	267
b) <i>Résultats</i>	268
II - SYSTEME $(\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{NO}_3^-, \text{Br}^-)$	270
a) <i>Données utilisées</i>	270
b) <i>Résultats</i>	270
III - SYSTEME $(\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{OH}^-, \text{NO}_3^-)$	272
a) <i>Données utilisées</i>	272
b) <i>Résultats</i>	272
* * *	
CONCLUSION	275
BIBLIOGRAPHIE	280

PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISES

C_p	: Capacité calorifique molaire à pression constante.
G	: Enthalpie libre.
ΔG	: Enthalpie libre molaire de mélange ou de réaction.
ΔG^{XS}	: Enthalpie libre molaire d'excès de mélange.
μ_i^{XS}	: Potentiel chimique d'excès du constituant i.
H	: Enthalpie.
$H_T - H_{T'}$	: Variation d'enthalpie entre les températures T et T'.
ΔH	: Enthalpie molaire de mélange ou de réaction.
$\Delta H'$	: Enthalpie molaire de formation du mélange (solide + liquide).
$\Delta H_{fus.}$	: Enthalpie molaire de fusion.
$\Delta \bar{H}_{AB}$	: Enthalpie partielle molaire du constituant AB.
$\left[\Delta \bar{H}_{<AB>} \right] (A'B')$	: Enthalpie partielle molaire du constituant AB solide dans le solvant A'B' liquide.
$\left[\Delta \bar{H}_{(AB)} \right] (A'B')$	: Enthalpie partielle molaire du constituant AB liquide dans le solvant A'B' liquide.
$\left[\Delta \bar{H}_{(AB)}^\infty \right] (A'B)$	: Enthalpie partielle molaire à dilution infinie de AB dans A'B' référée à l'état liquide.
k	: Constante de BOLTZMANN ($3,299 \cdot 10^{-27} \text{ kcal} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)
R	: Constante des gaz parfaits ($1,987 \cdot 10^{-3} \text{ kcal} \cdot \text{mol} \cdot ^{-1}\text{C}^{-1}$)
S	: Entropie.
ΔS	: Entropie molaire de mélange ou de réaction.
ΔS^{XS}	: Entropie molaire d'excès de mélange.
$\Delta \bar{S}_{AB}$	: Entropie partielle molaire du constituant AB.

x_A	: Fraction ionique de l'ion A.
x_{AB}	: Fraction molaire du constituant AB.
a_i	: Activité du constituant i.
f_i	: Coefficient d'activité du constituant i.

UNITE DE CHALEUR

La Conférence Internationale des Poids et Mesures a accepté comme unité fondamentale de la chaleur le Joule, mais la plupart des ouvrages de thermochimie indiquent les résultats en calories ou kilocalories. Dans ce travail, nous avons donc préféré utiliser le kilocalorie afin de permettre une comparaison plus facile entre nos résultats et ceux des différents auteurs.

$$1 \text{ calorie} = 4,184 \text{ Joules}$$

INTRODUCTION

Les solutions ioniques fondues constituées de plus de deux constituants paraissent d'un intérêt croissant aussi bien dans des domaines théoriques que dans des domaines industriels.

Le stockage et le transfert de l'énergie ^(1,2), l'élaboration en métallurgie, ... sont des exemples d'utilisation des milieux ioniques fondus en technologie haute température.

De nombreux ouvrages parus ^(3, 12) et les travaux fondamentaux réalisés dans ce domaine pendant ces dernières années expliquent l'importance des milieux ioniques fondus et que de nombreux chercheurs se soient intéressés aux propriétés physico-chimiques des sels fondus et de leurs mélanges.

L'utilisation de ces mélanges implique une bonne connaissance de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier des grandeurs telles que l'enthalpie et l'enthalpie libre de formation, les températures d'équilibre solide-liquide ... mais au fur et à mesure que le nombre de constituants augmente dans un mélange, la voie de recherche classique d'une propriété bien déterminée, à savoir la voie expérimentale, paraît de plus en plus inconcevable ...

Il nous semble donc indispensable d'estimer à priori cette grandeur et de ne faire qu'un nombre limité de déterminations c'est le but que nous avons poursuivi plus particulièrement au cours de ce travail qui peut apparaître comme un développement logique d'une nouvelle voie de recherche créée il y a quelques temps au laboratoire de Thermodynamique des Sels Fondus associé

au C.N.R.S. par M. GAUNE-ESCARD qui porte essentiellement sur l'établissement et l'application d'un modèle statistique d'interaction en milieu ionique fondu, dit modèle en " ions entourés " (13,20). Ce modèle statistique a déjà été appliqué avec succès à la représentation et l'estimation des grandeurs thermodynamiques de mélange pour divers types de systèmes de sels fondus (binaires, réciproques, ternaires ;...); il permet de retrouver des modèles antérieurs (21-26) dont certains apparaissent comme autant de cas particuliers.

Au chapitre premier, nous rappelons brièvement les différentes théories permettant le calcul et l'interprétation énergétique des grandeurs thermodynamiques de mélange relatives à des solutions ioniques fondues.

En ce qui concerne les solutions binaires de sels fondus du type (A, A') B, c'est à dire des mélanges de sels comportant des ions de charge symétrique et un ion (anion ou cation) commun, le modèle le plus simple est celui des solutions régulières proposé par HILDEBRAND (21) où un seul paramètre ajustable est suffisant pour définir les propriétés des solutions pour toutes concentrations et températures. Un autre modèle est celui développé par GUGGENHEIM (22) ; bien que plus élaboré puisqu'il tient compte d'un effet de température, il ne nécessite également qu'un seul paramètre ajustable.

Par contre, le modèle en " ions entourés ", développé pour ce type de mélanges, permet de traduire la dissymétrie des grandeurs thermodynamiques généralement observée.

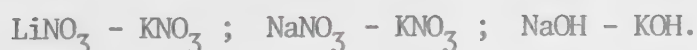
En ce qui concerne les systèmes réciproques de sels fondus de type A, A' // B, B', nous rappelons les diverses théories élaborées par FLOOD, FORLAND, GRJOTHEIM (F.F.G) ^(24,25), BLANDER et YOSIM⁽²⁶⁾ - théorie des solutions ioniques conformes (S.I.C.) - et plus particulièrement le modèle en " ions entourés ", aussi bien en ce qui concerne la représentation que l'estimation des grandeurs thermodynamiques relatives à des mélanges de ce type.

Dans ce même chapitre, nous exposons les principales interactions énergétiques qui s'exercent dans les milieux ioniques fondus : énergie coulombienne, de polarisation, de dispersion (LONDON - VAN DER WAALS)....

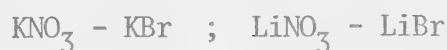
La partie expérimentale de notre travail comporte essentiellement des mesures d'enthalpie de mélange et également pour certains systèmes des mesures de température d'équilibre liquide-solide. La description des appareillages et techniques expérimentales utilisés fait l'objet du chapitre II. Les résultats d'enthalpie de mélange ont été obtenus par microcalorimétrie CALVET à haute température et nous nous sommes attachés à obtenir la meilleure précision possible dans le domaine où l'expérience est rendue difficile par le caractère très corrosif de certains sels, ceci nous a d'ailleurs amenés à concevoir une technique de mesure originale dite méthode du " creuset suspendu " que nous avons utilisée pour des hydroxydes alcalins fondus.

Le chapitre III est entièrement consacré à l'étude enthalpique des systèmes binaires :

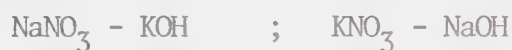
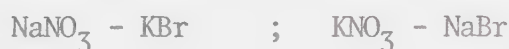
- à anion commun



- à cation commun



Les systèmes précédents interviennent dans les trois systèmes réciproques $\text{Li}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-$; $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-$ et $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{OH}^-, \text{NO}_3^-$ dont nous avons également étudié par calorimétrie et par cryométrie (pour les deux premiers) les diagonales (27-34) :



Ces systèmes réciproques ont été choisis car ils comportent, pour les deux premiers, trois ions identiques et un cation différent, alors que, pour les deux derniers qui possèdent également trois ions identiques, l'ion différent est un anion. Ce choix nous permet d'apprécier l'influence du remplacement d'un ion par un autre dans les mélanges réciproques envisagés.

Au dernier chapitre, nous donnons le procédé de calcul permettant l'évaluation des nappes enthalpiques sur tout le domaine de concentration d'un système réciproque. Des exemples d'appréciation sont donnés pour les trois mélanges réciproques étudiés au chapitre III; pour ce calcul, nous avons utilisé nos résultats calorimétriques relatifs aux mélanges binaires à ion commun et ceux obtenus pour l'enthalpie d'échange à partir de l'étude des mélanges diagonaux réciproques.

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES

Dans ce chapitre, nous exposerons les diverses théories permettant l'évaluation des propriétés thermodynamiques de solutions ioniques et en particulier celle de la fonction enthalpie que nous avons étudiée plus particulièrement d'un point de vue expérimental.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à des systèmes réciproques de sels fondus du type $(A^+, A'^+ // B^-, B'^-)$ c'est-à-dire comportant des ions de charge égale ou symétrique ; les diverses théories relatives à ces systèmes ayant montré que leurs propriétés étaient tributaires de celles des systèmes binaires les limitant, nous avons jugé utile de rappeler auparavant les principaux résultats concernant les fonctions thermodynamiques des mélanges binaires à ion commun.

Au préalable, nous avons indiqué quelques résultats concernant les sels liquides purs et fondamentaux puisqu'ils sont à la base des modèles et des traitements de thermodynamique statistique utilisés pour les différents mélanges (binaires et réciproques) étudiés.

A - SELS FONDUS PURS

1) STRUCTURE.

Les principaux résultats concernant la structure des sels fondus ont été obtenus par des mesures de diffraction de rayons X ; citons en particulier les travaux de ZARZYCKI⁽¹⁾, FURUKAWA⁽²⁾, LEVY et al.⁽³⁾. Les mesures de diffraction neutronique n'ont donné lieu qu'à quelques études mais semblent être actuellement l'objet de nombreux travaux à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble⁽⁴⁾.

Bien que ces études ne fournissent pas des valeurs instantanées de configurations d'ions dans le liquide, elles permettent d'obtenir des informations concernant la structure d'un sel fondu :

- mise en évidence d'un ordre à courte distance par les trois fonctions de distribution radiale qui donnent les valeurs moyennes de distribution de paires (cation-anion, cation-cation et anion-anion);*
- alternance des charges (mise en évidence par diffraction neutronique avec, pour un sel donné, différents isotopes).

Ces études structurales avalident les hypothèses de modèles de liquide en quasi-réseau, en particulier celle de TEMKIN⁽⁵⁾, où un sel fondu est décrit comme résultant de l'interpénétration de deux sous-réseaux, l'un anionique, l'autre cationique.

* - les maxima des courbes de distributions radiales correspondent aux distances interioniques les plus probables ; l'aire des pics de fonction de distribution radiale fournit le nombre moyen de plus proches et proches voisins.

2) PRINCIPALES INTERACTIONS IONIQUES.

Nous rappellerons brièvement les principales interactions ioniques qui s'exercent dans les sels fondus.

La principale contribution à l'énergie potentielle d'un tel milieu provient des interactions coulombiennes c'est à dire les attractions entre ions de charge opposée et les repulsions entre ions de même charge ; l'énergie coulombienne s'exerçant entre 2 ions de charge e situés à la distance d est :

$$W_C = \pm \frac{e^2}{d}$$

les interactions étant additives, le potentiel coulombien total est la somme des potentiels de Coulomb relatifs à chaque paire d'ion.

Les énergies de cohésion dans le liquide sont du même ordre que celle du cristal ionique.

Des forces de répulsion à courte distance se manifestent également entre les ions ; on admet généralement que le potentiel de repulsion varie exponentiellement : Ae^{-br} (Born et Meyer).

Les interactions charge-dipole induit proviennent des moments dipolaires induits par les ions sur leurs voisins polarisables ; le potentiel de polarisation s'écrit :

$$- \frac{(Z_1^2 \alpha_2 + Z_2^2 \alpha_1)}{d^4}$$

pour des ions de valence Z_1 et Z_2 , de polarisabilité α_1 et α_2 , situés à la distance d .

Ce type d'interaction est une propriété globale du sel liquide et ne peut être obtenue comme dans les cas précédents à partir de celle des diverses paires d'ions : il y a en effet, non seulement interaction du dipole avec les charges qui l'induisent mais également avec d'autres dipôles induits.

Les interactions de dispersion (énergie de London) pour une paire d'atomes de polarisabilité α_1 et α_2 s'écrivent :

$$- \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{I_1 I_2}{(I_1 + I_2)} \frac{1}{d^6}$$

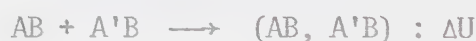
I_1 et I_2 sont les potentiels d'ionisation, c'est à dire l'énergie nécessaire au départ d'un électron.

B - MELANGES BINAIRES A ION COMMUN

Un mélange binaire de sels fondus peut être constitué à partir de trois ions différents : deux cations et un anion (mélanges binaires à anion commun), deux anions et un cation (mélanges binaires à cation commun). Nous envisageons ici les cas où les mélanges comportent les ions monovalents.

I - VARIATION DE L'ENERGIE LORS DE LA REACTION DE MELANGE.

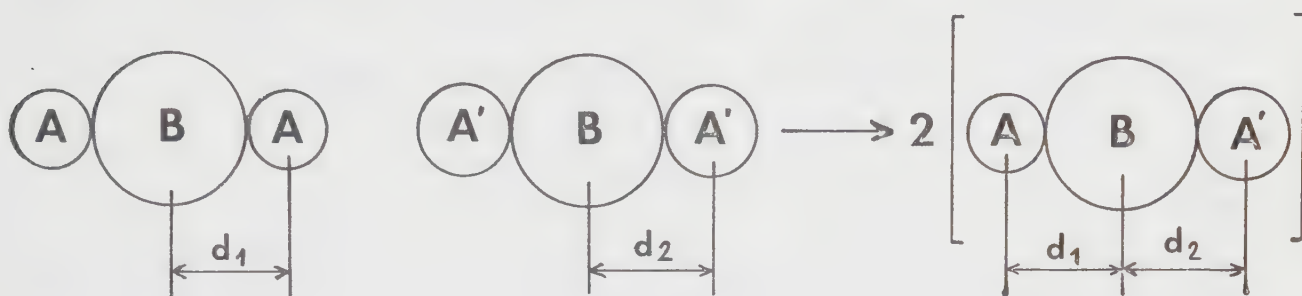
Nous envisageons ici un mélange ionique $B^- (A^+, A'^+)$ obtenu à partir de deux sels AB et A'B



Dans un tel mélange les variations d'énergie coulombienne, de polarisation et de dispersion proviennent de l'échange des ions proches voisins (les plus proches voisins d'un cation du mélange sont les mêmes que dans le

sel pur). Dans ces conditions, l'énergie de mélange peut être due en grosse partie aux interactions entre les cations plus proches voisins (de même manière pour un mélange à cation commun les interactions entre les anions plus proches voisins constituent une partie importante de l'énergie de mélange).

FORLAND⁽⁶⁾ suppose que l'énergie de mélange provient des forces de répulsion uniquement d'origine coulombienne s'exerçant entre les ions du même signe et il schématise la réaction de mélange suivant le schéma ci-dessous.



Suivant ce modèle, le sel est constitué comme un arrangement linéaire d'ions et la chaîne est alternée au point de vue de charge. La distance entre deux ions plus proches voisins, est prise égale à la somme de leurs rayons ioniques. Dans ces conditions, il est possible d'écrire l'expression suivante pour la variation de l'énergie de mélange ΔU_C d'origine coulombienne.

$$\Delta U_C = - \frac{\mathcal{N}^0 z e^2}{2} \left(\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} \right) \left(\frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2} \right)^2 .$$

Dans cette relation

(1)

z représente le nombre des cations plus proches voisins d'un autre cation donné,

$\mathcal{N}^0$ est le nombre d'Avogadro,

e est la charge de l'électron,

d_1 la somme des rayons du cation A^+ et l'anion B^-

d_2 la somme des rayons du cation A'^+ et le même anion

Comme nous pouvons le constater, ce calcul ne peut expliquer que les mélanges pour lesquels l'effet thermique est négatif.

D'autre part, LUMSDEN⁽⁷⁾ a signalé l'importance des forces de polarisation de l'anion dans de tels mélanges. En fait, un anion polarisable se stabilise dans la région où l'intensité du champ électrique est la plus forte. Dans le sel pur, l'anion B est soumis à un champ électrique uniforme, mais il n'en n'est plus de même dans le mélange AB-A'B. Le calcul de l'énergie de polarisation est basé aussi sur le schéma donné par FORLAND. L'intensité du champ électrique ainsi constituée s'écrit (LUMSDEN⁽⁹⁾)

$$F = e \left(\frac{1}{d_{AB}^2} - \frac{1}{d_{A'B}^2} \right).$$

La variation de l'énergie ΔU_p lors de la formation du triplet A - B - A' peut s'écrire

$$\Delta U_p = - \frac{\alpha F^2}{2}$$

α étant la polarisabilité de l'anion B.

Cette variation rapportée à une mole de mélange est de la forme

$$\Delta U_p = - \alpha \frac{d^2 z e^2}{4} \left(\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} \right)^4 \left(\frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2} \right)^2 \quad (2)$$

Cette contribution à l'énergie de mélange étant aussi négative, il est difficile de la séparer quantitativement de l'énergie coulombienne.

Avec des cations polarisables, il y a une contribution supplémentaire à l'enthalpie de mélange résultant des énergies de dispersion entre les

cations proches voisins (BLANDER⁽⁸⁾, IUMSDEN⁽⁹⁾).

Le calcul de l'énergie due aux forces de dispersion de VAN DER WAALS-LONDON peut se faire suivant la méthode de MAYER^(10,11) basée sur l'approximation de LONDON⁽¹²⁾. Selon cette approximation, le potentiel dipole-dipole entre deux cations A^+ et A'^+ à la distance $d_{AA'}$, est de la forme :

$$U_{A-A'}^{++} = - S_6'' C_{A-A'}^{++} / d_{AA'}^6 \quad (3)$$

avec

$$C_{AA'}^{++} = \frac{3}{2} \alpha_A \alpha_{A'} \left[I_A I_{A'} / (I_A + I_{A'}) \right]$$

α_A et $\alpha_{A'}$ représentent les polarisabilités des cations A^+ et A'^+ tandis que I_A et $I_{A'}$ sont les potentiels d'ionisation des cations A^+ et A'^+ respectivement.

S_6'' étant une constante, sa valeur varie entre 1 et 2 suivant la structure du système étudié.

Si nous envisageons la réaction



la variation de l'énergie de dispersion de LONDON rapportée à une mole peut s'écrire

$$\Delta U_D^{++} = \left[2 U_{A-A'}^{++} - U_{A-A}^{++} - U_{A'-A'}^{++} \right] \frac{N_A}{2} \quad (4)$$

Contrairement aux contributions précédentes (coulombienne et polarisation), l'énergie de dispersion est positive.

Les variations d'énergie calculées à l'aide du modèle linéaire de FORLAND correspondent à la formation de 1 mole de triplets $A^+ - B^- - A'^+$. Dans un mélange obtenu à partir de n_A moles de AB et $n_{A'}$ moles de A'B, avec l'hypothèse d'une répartition aléatoire des cations, les nombres moyens de triplets $A - B - A$, $A' - B - A'$ et $A - B - A'$ sont :

$$\left[n_A / (n_A + n_{A'}) \right]^2, \left[n_{A'} / (n_A + n_{A'}) \right]^2 \text{ et } 2 n_A n_{A'} / (n_A + n_{A'})^2$$

En assimilant l'enthalpie à l'énergie de mélange, il est possible d'écrire l'enthalpie de mélange sous la forme

$$\Delta H = K X_A X_{A'} \left[\Delta U_C + \Delta U_P + \Delta U_D \right] \quad (5)$$

où les deux premiers termes (énergies coulombienne et de répulsion) sont négatifs, le troisième (énergie de dispersion) étant positif. Le premier terme dépend uniquement des rayons ioniques, le second terme des rayons ioniques et de la polarisabilité de l'anion commun, tandis que le troisième des rayons ioniques, des polarisabilités des deux cations et des potentiels d'ionisation.

Pour des mélanges de sel à cation commun et anions différents, les mêmes évaluations d'énergie restent valables et les expressions obtenues s'appliquent avec A et A' représentant les anions et B le cation commun. Puisque les anions sont en général plus grands et plus polarisables que les cations, les interactions positives résultant des dispersions anion-anion peuvent être plus grandes que les dispersions cation-cation rencontrées dans les mélanges à anion commun. Par ailleurs, les cations ayant des polarisabilités plus faibles et des différences de taille moins marquées, les variations d'énergie coulombienne et de répulsion seront moins négatives ; de ce fait, il faut s'attendre, pour certains mélanges à cation commun, à des enthalpies de mélange positives.

II - SOLUTION REGULIERE.

HILDEBRAND ⁽¹³⁾ pour la première fois a introduit la notion de solution régulière ; selon cette notion, la solution envisagée a l'entropie configurationnelle d'une solution idéale, mais le mélange s'accompagne d'un effet thermique.

Cette notion de solution régulière pour des mélanges des sels fondus est équivalente à une répartition aléatoire des ions sur leurs sous réseaux respectifs d'une part et d'autre part que l'énergie d'interaction est indépendante de la température et de la composition. A titre d'exemple, l'énergie de mélange ΔU pour la réaction :



est de la forme :

$$\Delta U = X_A X_{A'} W$$

W étant une constante

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_{A'}} \quad X_{A'} = \frac{n_{A'}}{n_A + n_{A'}}$$

En négligeant la variation du volume, lors de la réaction de mélange, l'enthalpie de formation de mélange ΔH s'identifie à l'énergie de mélange soit :

$$\Delta H = X_A X_{A'} W \quad (6)$$

Le paramètre W est identique à l'enthalpie partielle limite de AB dans $A'B$ et inversement.

$$W = \Delta \bar{H}_{AB}^{\infty} = \Delta \bar{H}_{A'B}^{\infty} \quad (7)$$

Suivant la définition de solution régulière que nous venons de rappeler, l'énergie libre d'excès de mélange ΔG^{XS} est égale à l'enthalpie de mélange ΔH .

Nous rappelons ici une autre espèce de solution, dite "solution simple", définie par GUGGENHEIM ⁽¹⁴⁾ pour laquelle le terme W indépendant de la température est remplacé par un autre terme $W'(T)$ fonction de la température.

III - TRAITEMENT QUASI CHIMIQUE.

Dans un mélange du type $AB - A'B$ en première approximation, la variation d'énergie peut être due aux interactions entre les cations plus proches voisins. Dans de tels mélanges si la répartition des ions sur leurs sous réseaux respectifs est aléatoire, le nombre du triplet $A - B - A'$, pour une mole de mélange est :

$$\left(\frac{zN}{2} \right)^2 X_A X_{A'}$$

z étant le nombre des cations plus proches voisins d'un cation donné et N le nombre d'AVOGADRO.

Si la variation d'énergie associée à la réaction :



est $2\omega/z$, cette même variation rapportée à une mole de mélange s'écrit :

$$\Delta U = X_A X_{A'} \mathcal{N}_\omega \quad (9)$$

(ω étant une constante)

Dans le cas d'une répartition non aléatoire, pour établir l'expression donnant l'énergie de mélange, nous suivons la méthode de FORLAND⁽¹⁵⁾ basée sur le modèle quasi chimique de GUGGENHEIM⁽¹⁴⁾. Suivant cette méthode le nombre du triplet $A - B - A'$ pour une mole est égale

$(z\mathcal{N}/2) (2 X_A X_{A'} + y)$ où y représente une déviation par rapport à la répartition aléatoire. En appliquant la loi d'action de masse à la réaction précédente, nous obtenons :

$$\frac{[A - B - A']^2}{[A-B-A][A'-B-A']} = K \quad (10)$$

avec

$$RT \ln K = - \Delta A_O$$

$$\Delta A_O = \Delta U_O - T \Delta S_O = \frac{2\mathcal{N}_\omega}{z} - T \Delta S_O$$

ΔA_O , ΔU_O et ΔS_O sont respectivement l'énergie libre, l'énergie et l'entropie de la réaction (8). L'équation (10) peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{[2 X_A X_{A'} + y]^2}{[X_A^2 - \frac{1}{2} y][X_{A'}^2 - \frac{1}{2} y]} = b. \exp. (- 2\mathcal{N}_\omega/z RT) \quad b \text{ étant une constante}$$

En passant au logarithme, nous obtenons :

$$2 \ln \left(1 + \frac{y}{2X_A X_{A'}} \right) - \ln \left(1 - \frac{y}{2X_A^2} \right) - \ln \left(1 - \frac{y}{2X_{A'}^2} \right) = - \frac{2\omega \mathcal{N}}{zRT} \quad (11)$$

Si y est inférieur à chacun des termes $2 X_A X_{A'}$, $2 X_A^2$ et $2 X_{A'}^2$, il est possible de développer les termes en logarithme de la relation (11). En négligeant les termes en y du second ordre et plus élevés, nous obtenons :

$$y = - 2 X_A^2 X_{A'}^2 \frac{2 \omega \mathcal{N}}{zRT}$$

ce qui conduit pour l'énergie de mélange à la formule :

$$\Delta U = X_A X_{A'} \mathcal{N} \omega - X_A^2 X_{A'}^2 \frac{2 (\omega \mathcal{N})^2}{z RT}$$

soit :

$$\mathcal{N} \omega = W : \text{d'où}$$

$$\Delta U = X_A X_{A'} W - X_A^2 X_{A'}^2 \frac{2 W^2}{zRT}$$

En négligeant la variation de volume due à la réaction de mélange pour les systèmes condensés, il est possible d'écrire l'enthalpie de mélange sous la forme

$$\Delta H = X_A X_{A'} W - 2 X_A^2 X_{A'}^2 \frac{W^2}{z RT} \quad (12)$$

IV - MODELE EN IONS ENTOURES "I.E.".

Le modèle en " ions entourés " développé par M. GAUNE-ESCARD⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ pour des mélanges binaires à ion commun de sels fondus, permet la représentation et l'estimation des grandeurs thermodynamiques de mélange, en particulier l'enthalpie libre de mélange ΔG et l'enthalpie de mélange ΔH . Ce modèle statistique s'appuie sur les hypothèses fondamentales classiques :

- séparation des degrés de liberté.
- structure en quasi-reseau de sels fondus
- prépondérance des actions à courte distance

L'entité de base adoptée comme support énergétique élémentaire est l' "ion entouré " c'est à dire l'ion dans le champ de forces de son proche voisinage (ensemble des deux premières sphères de coordination). Sans discuter de la nature des forces évoquées, il semble que cette description s'adapte mieux que l'interaction par paires au cas des forces centrales existant dans les sels fondus.

Pour un mélange $AB - A'B$, les perturbations énergétiques dues à la réaction de mélange sont du type :

$$E_{oi}^A - E_{oo}^A \quad \text{pour l'ion central A}$$

$$E_{oj}^{A'} - E_{oo}^{A'} \quad \text{pour l'ion central A'}$$

$$E_{Ko}^B - E_{oo}^B \quad \text{pour l'ion central B}$$

A titre d'exemple E_{oi}^A est l'énergie potentielle d'un ion en-

touré de centre A possédant un voisinage dont la composition est : z' ion B en première couche ; i ion A' et $(z - i)$ A en deuxième couche, E_{oo}^A est l'énergie potentielle de ce même " ion entouré " lorsque son voisinage est parfaitement déterminé et correspond à un état standard choisi (sel pur par exemple).

Ce concept possède l'avantage de confondre les supports de l'énergie potentielle de configuration avec ceux des degrés de liberté de vibration. Ce fait permet d'envisager une contribution d'origine vibratoire à la fonction de partition de la solution rendant compte en particulier de l'entropie d'excès que présentent généralement les phases condensées.

Cependant dans ce qui suit, nous négligerons les degrés de liberté de vibration, puisque l'enthalpie de mélange, grandeur qui nous intéresse plus particulièrement, est une grandeur de configuration.

1°) DESCRIPTION D'UNE CONFIGURATION.

Pour chaque espèce d'ion existant (A^+ , A'^+ et B^-) dans le mélange, on envisage toutes les compositions possibles de son proche voisinage (ensemble de deux premières sphères de coordination). En effet pour les ions A^+ et A'^+ , la composition de la première couche ne varie pas (z ion B) et reste identique à celle du sel pur, tandis que la deuxième couche peut prendre une composition où quelconque. Par contre, pour l'ion B, c'est la première couche qui peut prendre des compositions différentes. A chaque type de voisinage de composition déterminée, sont affectées une probabilité d'existence m et une énergie potentielle E . Le tableau suivant représente une telle description.

Ion central	composition de l'entourage		Nombre et Energies des " ions entourés "	
	1° couche	2° couche		
A	z' B	iA' (z - i) A	$N C_z^i m_{oi}$	E_{oi}^A
A'	z' B	jA (z - j) A'	$N C_z^j m'_{oj}$	$E_{oj}^{A'}$
B	KA' (z' - K)A	zB	$N C_z^K, P_{Ko}$	E_{Ko}^B

Les nombres d' "ions entourés" ainsi définis doivent vérifier diverses contraintes : bilan de masse, de contact et d'électroneutralité.

L'énergie potentielle et la phase étudiée est la somme des énergies des divers " ions entourés " qui la constituent :

$$\Phi = N \sum_0^z C_z^i m_{oi} E_{oi}^A + N \sum_0^z C_z^j m'_{oj} E_{oj}^{A'} + N \sum_0^{z'} C_z^K, P_{Ko} E_{Ko}^B$$

où N est le nombre de sites sur le réseau comportant des ions de même nature

$$N = n_A + n_{A'} = n_B$$

En posant :

$$U_{oi} = \mathcal{N}(E_{oi}^A - E_{oo}^A) ; U_{oj} = \mathcal{N}(E_{oj}^{A'} - E_{oo}^{A'}) \quad \text{et} \quad V_{Ko} = \mathcal{N}(E_{Ko}^B - E_{oo}^B)$$

où $\mathcal{N}$ représente un nombre égal à celui d'Avogadro, il est possible d'écrire

$$\begin{aligned} \Phi = & n_A E_{oo}^A + n_{A'} E_{oo}^{A'} + n_A E_{oo}^B + n_{A'} E_{z'o}^B \\ & + \frac{N}{\mathcal{N}} \sum_1^z C_z^i m_{oi} U_{oi} + \frac{N}{\mathcal{N}} \sum_1^z C_z^j m'_{oj} U_{oj} + \frac{N}{\mathcal{N}} \sum_1^z C_z^K, P_{Ko} V_{Ko} - \frac{n_{A'}}{\mathcal{N}} V_{z'o} \end{aligned} \quad (13)$$

2°) DETERMINATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE MELANGE.

La fonction de partition de configuration Ω de la solution est définie par :

$$\Omega = \sum_{\text{conf}} \exp - \frac{\Phi}{kT}$$

Les méthodes d'estimation de cette somme, qui porte sur toutes les configurations possibles, consistent à déterminer celle qui est la plus probable, en suivant soit les approximations de BRAGG et WILLIAMS, soit celles de GUGGENHEIM. La première admet une répartition complètement désordonnée des espèces sur les sites des réseaux auxquelles elles appartiennent ; plus rigoureux, le traitement de GUGGENHEIM relie la configuration moyenne de la phase à son énergie potentielle : il permet ainsi de mettre en évidence un effet d'ordre à courte distance responsable d'une part de l'entropie d'excès.

De la fonction de partition de la solution, on déduit l'enthalpie libre au moyen de la relation :

$$G = - kT \text{ Log } \Omega$$

L'enthalpie libre de mélange de la solution étudiée est obtenue en tenant compte des états standard de ses constituants ; soit :

$$\Delta'G = - \frac{RT}{\mathcal{A}^0} \left[\text{Log } \Omega - n_A \text{ Log } \Omega_{AB} - n_{A'} \text{ Log } \Omega_{A'B} \right]$$

où Ω_{AB} et $\Omega_{A'B}$ sont les fonctions de partition des constituants (sels purs AB et A'B).

L'enthalpie de mélange $\Delta'H$ dérive de $\Delta'G$ par application de la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$\Delta'H = \frac{\partial \left(\frac{\Delta'G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}$$

L'entropie de mélange $\Delta'S$ est obtenue à partir des deux autres grandeurs thermodynamiques :

$$\Delta'S = \frac{\Delta'H - \Delta'G}{T}$$

a) Répartition désordonnée.

Dans le cas d'une répartition complètement désordonnée l'enthalpie libre de mélange rapportée à une mole du mélange est donnée sous la forme :

$$\begin{aligned} \Delta G = RT \left[X_A \ln X_A + X_{A'} \ln X_{A'} \right] &+ \sum_1^z C_z^i X_A^i X_{A'}^{z+1-i} U_{oi} \\ &+ \sum_1^z C_z^j X_A^j X_{A'}^{z+1-j} U'_{oj} + \sum_1^{z'} C_z^K X_A^K X_{A'}^{z'-K} V_{Ko} - X_A V_{z'o} \end{aligned}$$

avec le choix d'une loi linéaire de variation des perturbations énergétiques en fonction du voisinage l'enthalpie libre de mélange s'écrit :

$$\Delta G = RT \left[X_A \ln X_A + X_{A'} \ln X_{A'} \right] + X_A X_{A'} W$$

où l'énergie d'interaction W est une constante indépendante de la température et de la concentration. L'enthalpie de mélange ΔH identique à l'enthalpie libre d'excès ΔG^{XS} est de la forme :

$$\Delta H = \Delta G^{XS} = X_A X_{A'} W \quad (6\text{-bis})$$

Le modèle en "ions entourés" permet donc dans ce cas de retrouver celui des solutions strictement régulières avec une entropie de mélange qui est celle de la solution idéale.

Dans le cas d'une loi parabolique de variation des perturbations énergétiques en fonction de la composition, le modèle en "ions entourés" permet de rendre compte de la dissymétrie des courbes expérimentales d'enthalpie de mélange. Dans ce cas l'enthalpie de mélange ΔH identique à l'enthalpie libre d'excès de mélange ΔG^{XS} est donnée par la formule :

$$\Delta H = X_A X_{A'} (a + b X_A) \quad (14)$$

avec

$$a = \left[\Delta \bar{H}_{(AB)}^{\infty} \right]_{(A'B)}$$

$$a + b = \left[\Delta \bar{H}_{(A'B)}^{\infty} \right]_{(AB)}$$

Cette expression est identique à la formule empirique de HARDY⁽¹⁹⁾, utilisée pour le lissage des données thermochimiques métalliques, (*solutions pseudo-régulières*).

L'enthalpie molaire partielle de chaque constituant qui s'identifie dans le cas présent avec le potentiel chimique d'excès, est de la forme :

$$\begin{aligned} \mu_{AB}^{XS} &= \Delta \bar{H}_{AB} = (a+2b) X_{A'}^2 - 2b X_{A'}^3, \\ \mu_{A'B}^{XS} &= \Delta \bar{H}_{A'B} = (a-b) X_A^2 + 2b X_A^3 \end{aligned} \quad (15)$$

b) Répartition quasi chimique.

Une distribution quasi-chimique permet de mettre en évidence un effet d'ordre chimique à courte distance. Cet effet d'ordre traduit un terme entropique d'excès de configuration. Dans le cas présent, le choix d'une loi linéaire de variation d'énergie en fonction de la concentration, permet d'écrire l'enthalpie de mélange sous la forme :

$$\Delta H = \frac{2}{1+d} X_A X_{A'} W \quad (16)$$

avec
$$d = \left[1 + 4 X_A X_{A'} \left(\exp \frac{W}{z RT} - 1 \right) \right]^{1/2}$$

Cette formule donnant l'enthalpie de mélange ΔH est symétrique en fonction des fractions ioniques des constituants et est analogue à celle obtenue au moyen du modèle quasi-chimique de GUGGENHEIM ⁽¹⁴⁾. Avec une variation parabolique des énergies potentielles en fonction de l'entourage, l'enthalpie de mélange ΔH est donnée par une expression implicite par rapport aux concentrations des constituants et seul un traitement numérique permet son exploitation ⁽¹⁸⁾.

C - MELANGES RECIPROQUES

I - DEFINITION.

Un système réciproque de sels fondus est un mélange qui comporte au minimum deux cations et deux anions de nature différente.

Nous envisageons ici le type le plus simple d'un tel système c'est-à-dire celui comportant deux cations A^+ et A'^+ et deux anions B^- et B'^- de charge symétrique. Les espèces ioniques présentes dans le système réciproque étudié sont caractérisées par les fractions ioniques :

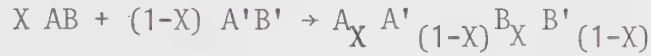
$$\begin{aligned} X_A &= \frac{n_A}{n_A + n_{A'}} & X_{A'} &= \frac{n_{A'}}{n_A + n_{A'}} \\ X_B &= \frac{n_B}{n_B + n_{B'}} & X_{B'} &= \frac{n_{B'}}{n_B + n_{B'}} \end{aligned}$$

où X_i et n_i sont respectivement la fraction ionique et le nombre de moles de l'espèce ionique i .

Le mélange réciproque ($A^+, A'^+ // B^-, B'^-$) peut être décrit formellement comme formé à partir de trois constituants indépendants choisis arbitrairement parmi les quatre sels purs AB , $A'B$, AB' et $A'B'$, obtenus par combinaison deux à deux des anions et des cations présents dans la solution ; le mélange réciproque peut être formé à partir de :

$$\begin{array}{l|l} n_A \text{ moles de } AB & (n_B - n_{A'}) \text{ moles de } AB \\ (n_B - n_A) \text{ moles de } A'B & \text{ou } n_B, \text{ moles de } AB' \text{ etc...} \\ n_{B'} \text{ moles de } A'B' & n_{A'} \text{ moles de } A'B \end{array}$$

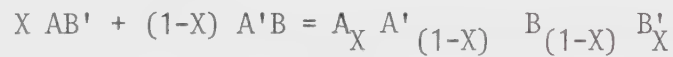
Un cas particulier est celui où $n_A = n_B$: le mélange réciproque est obtenu à partir des deux sels AB et A'B' ; le système AB-A'B' est appelé diagonale du système réciproque



$$X_A = X_B = X_{AB}$$

$$X_{A'} = X_{B'} = X_{A'B'} \quad \text{avec} \quad X_{AB} + X_{A'B'} = 1$$

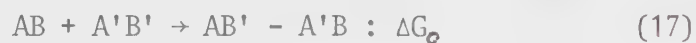
De la même manière, lorsque $n_A = n_B$, le mélange réciproque est obtenu à partir des deux sels AB' et A'B ; le système AB' - A'B constitue l'autre diagonale du système réciproque :



$$X_A = X_{B'} = X_{AB'}$$

$$X_{A'} = X_B = X_{A'B} \quad \text{avec} \quad X_{AB'} + X_{A'B} = 1$$

En général, un système réciproque est caractérisé par la réaction d'échange se produisant entre les quatre sels purs AB, A'B', A'B et AB'.



Lorsque la variation d'enthalpie ΔG_0 associée à la réaction d'échange est positive, l'état d'équilibre, à la température envisagée, se déplace de droite à gauche et inversement. Il est donc possible à l'aide du signe de la variation ΔG_0 associée à la réaction d'échange de classer les deux couples de sels y figurant en paire stable et paire instable.

Par exemple, si à une température donnée et en phase solide, ΔG_0 est positive, les systèmes AB - A'B' et AB'-A'B constituent respectivement les diagonales stable et instable du système réciproque ; le mélange AB'-A'B lors du refroidissement se transforme complètement en AB -A'B' (paire stable) avec un dépôt solide d'un troisième sel correspondant au constituant de départ pris en excès (sel AB' ou A'B).

Le terme ΔG_0 peut être calculé à partir des données thermodynamiques des quatre sels intervenant dans la réaction (17). A une température de référence de 298 K, ce terme s'écrit :

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{A'B}^0 + \Delta G_{AB'}^0 - \Delta G_{A'B'}^0 - \Delta G_{AB}^0$$

ou à titre d'exemple :

$$\Delta G_{AB}^0 = G_{AB}^0 - G_A^0 - G_B^0 \quad \text{à } 298 \text{ K}$$

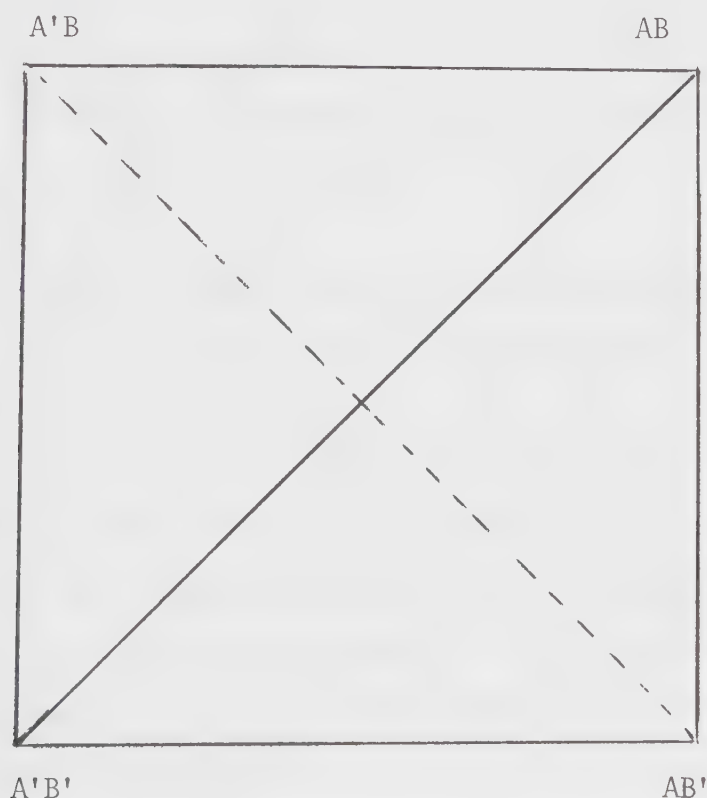
G_{AB}^0 , G_A^0 et G_B^0 sont respectivement les enthalpies libres molaires du composé AB et des constituants A et B à 298 K, donc le terme ΔG_{AB}^0 lui-même est l'enthalpie libre de formation du composé AB à 298 K à partir des éléments A et B. En connaissant les quatre termes ΔG_i à une température donnée, il est possible d'évaluer l'enthalpie libre ΔG_0 associée à la réaction (17) à cette même température. Le calcul de l'enthalpie libre d'échange ΔG_0 peut se faire également à l'aide de la relation :

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0$$

où ΔH_0 et ΔS_0 sont respectivement l'enthalpie et l'entropie associées à la réaction d'échange (17) à la température de référence T_0 (298 K). Pour évaluer ces deux termes ΔH_0 et ΔS_0 à une température T différente de T_0 , il

convient donc de tenir compte des variations d'enthalpie et d'entropie de chaque sel pur intervenant dans la réaction d'échange (17) entre la température de référence T_0 et la température envisagée T .

D'une manière très générale, il est possible de représenter un système réciproque par un diagramme carré dont les sommets sont occupés par les quatre sels représentatifs du système envisagé. A titre d'exemple le carré suivant représente le mélange réciproque $(A^+, A'^+ // B^-, B'^-)$



Les quatre systèmes $AB-AB'$, $AB'-A'B'$, $A'B'-A'B$ et $A'B-AB$ limitant ce carré, sont les quatre mélanges à ion commun, chacun d'eux comporte trois des quatre ions présents dans le système réciproque. Les deux mélanges $AB-A'B'$ et $AB'-A'B$ constituent les deux diagonales du système réciproque

(A^+ , A'^+ // B^- , B'^-) ; chacun d'eux comporte les quatre ions du système réciproque.

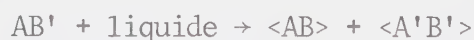
Rappelons que certains auteurs tels que BERGMAN et al.⁽²⁰⁾ ont établi une classification des systèmes réciproques basée sur la valeur absolue de l'enthalpie libre d'échange ΔG_{298}^O . Ils définissent ainsi les trois catégories suivantes :

- celle des systèmes réciproques réversibles lorsque la valeur absolue du terme ΔG_{298}^O est inférieure à 2 kcal.

- celle des systèmes réciproques irréversibles pour $2 < \Delta G_{298}^O < 10$ kcal.

- celle des systèmes réciproques singuliers pour toutes les autres valeurs de l'enthalpie libre d'échange ΔG_O .

Pour un système réciproque réversible dont $AB - A'B'$ constitue la diagonale stable à 298 K le signe de ΔG_O varie suivant la température. En refroidissant très lentement un mélange liquide $AB-A'B'$ de la température T à la température de 298 K le changement du signe de ΔG_O explique le dépôt du composé AB' et sa transformation à plus basse température suivant la réaction :



Si le refroidissement est trop rapide - système hors d'équilibre - il peut y avoir en présence les quatre solides AB , $A'B'$, $A'B$ et AB' .

Dans ces conditions, ni la paire stable ni la paire instable n'ont un comportement de quasi-binaire.

Par contre, dans les cas des systèmes irréversibles, le signe de ΔG_0 ne varie pas avec la température et la diagonale stable reste la même sur tout le domaine de température considéré. Dans ces conditions, la diagonale stable a un comportement de quasi-binaire : lors du refroidissement du mélange stable AB - A'B' aucun sel solide de la paire instable n'apparaît quelles que soient la température et la concentration : ce mélange stable produit en général un eutectique proche du sel le plus fusible.

Il existe une autre classification des systèmes réciproques⁽²¹⁾ suivant laquelle la paire stable est constituée par deux sels, l'un comportant le plus gros cation et le plus gros anion et l'autre comportant le plus petit cation et le plus petit anion.

La topologie des surfaces du liquidus du diagramme d'équilibre des systèmes réciproques permet aussi une classification ; elle a été discutée par RICCI⁽²²⁾ et d'autres auteurs^(23,24).

Il apparaît qu'une classification générale des systèmes réciproques est quelque peu artificielle. Ainsi, pour la suite de ce travail, choisirons-nous celle basée sur les résultats thermodynamiques.

II - VARIATION D'ENERGIE LORS DE LA REACTION DE MELANGE.

En général, les interactions existant pour un mélange réciproque sont plus grandes que celles se produisant dans un mélange binaire à ion commun. La variation d'énergie dans un mélange binaire est attribuable aux interactions entre ions plus proches voisins de même nature (cation-cation dans le cas d'un mélange à anion commun) tandis que dans le cas d'un mélange réciproque, il convient de tenir compte en outre, des interactions

entre ions plus proches voisins (anion-cation). En général, pour la plupart des systèmes réciproques, ces interactions entre ions de nature différente sont prépondérantes et caractérisent les fonctions thermodynamiques, les interactions entre ions de même charge, qui sont celles existant dans les mélanges binaires à ion commun limitrophes, jouent alors le rôle de termes correctifs. Cependant pour certains systèmes réciproques dont les binaires limitrophes sont à forte interaction, ces interactions peuvent ne pas être prépondérantes.

Envisageons une solution très diluée de AB dans A'B' ; la réaction de formation :

$(AB) + (A'B') \rightarrow (\text{solution très diluée en } A^+ \text{ et } B^-) : \Delta G^{XS}$, peut être décomposée suivant les trois réactions :



en négligeant les interactions entre les ions A^+ et B^- en solution très diluée, nous pouvons écrire :

$$\Delta G^{XS} = \Delta G_O + \Delta G_A^{XS} + \Delta G_B^{XS}$$

Les termes ΔG_A^{XS} et ΔG_B^{XS} qui traduisent la variation de l'énergie libre due aux interactions entre les ions plus proches voisins du même signe ont déjà été envisagés (mélanges binaires à ion commun), alors que le terme ΔG_O est tributaire de plusieurs types d'interactions. En général la contribution aux

interactions coulombiennes est prépondérante et le terme de MADELUNG constitue une partie importante de la variation de l'enthalpie libre d'échange ΔG_0 associée à la réaction d'échange. Ce terme est de la forme :

$$- A e^2 \left(- \frac{1}{d_{AB}} - \frac{1}{d_{A'B'}} + \frac{1}{d_{AB'}} + \frac{1}{d_{A'B}} \right) \quad (18)$$

A étant une constante, e la charge de l'électron, $d_{ij} = r_i + r_j$ où r_i est le rayon cationique et r_j le rayon anionique.

Si $r_A < r_{A'}$ et $r_B > r_{B'}$, le terme de MADELUNG prend une valeur positive pour la réaction précédente, de ce fait comme nous l'avons déjà signalé, la paire stable dans la plupart des cas, contient les deux sels obtenus par l'association du plus gros cation avec le plus gros anion et inversement.

Il est évident que les autres contributions à l'énergie dans le cas présent, sont également importantes, par exemple, la variation de l'énergie due aux interactions d'origine VAN DER WAALS - LONDON ou polarisation, devient prépondérante pour les mélanges contenant des ions polarisables.

III - MODELE DE FLOOD, FORLAND et GRJOTHEIM.

FLOOD, FORLAND et GRJOTHEIM⁽²⁵⁾ en 1954 ont proposé pour l'analyse des propriétés thermodynamiques des systèmes réciproques, un modèle suivant lequel la distribution des ions sur leurs sous-réseaux respectifs est complètement désordonnée : le mélange réciproque a un comportement de solution régulière. Ces auteurs ont, en première approximation, considéré les interactions entre plus proches voisins, mais plus tard en vue d'améliorer la théorie une correction tenant compte des interactions entre

proches voisins a été proposée par FORLAND⁽²⁶⁾.

Ce modèle est essentiellement basé sur la régularité des solutions : les cations et les anions sont distribués au hasard sur leurs sous-réseaux respectifs.

L'entropie de formation du mélange est la somme des entropies attribuées à chaque ion séparément.

Pour le constituant AB par exemple :



$$\bar{S}_{AB} - S_{AB}^{\circ} = \Delta \bar{S} = - R \log X_A^+ X_B^-$$

L'entropie configurationnelle du mélange qui comporte n_A ions A^+ , $n_{A'}$ ions A'^+ , n_B ions B^- et $n_{B'}$ ions B'^- s'écrit :

$$\Delta' S = -R \left[n_A \log X_A + n_{A'} \log X_{A'} + n_B \log X_B + n_{B'} \log X_{B'} \right]$$

et pour une mole de mélange

$$\Delta S = -R \left[X_A \log X_A + X_{A'} \log X_{A'} + X_B \log X_B + X_{B'} \log X_{B'} \right] \quad (19)$$

L'entropie de mélange de la solution est celle de la solution idéale : la solution a un comportement de solution strictement régulière et une entropie d'excès nulle

$$\Delta G^{XS} = \Delta H - T \Delta S^{XS} = \Delta H$$

1°) EVALUATION DE L'ENTHALPIE DE MELANGE DANS UN SYSTEME RECIPROQUE.

Les interactions entre ions plus proches voisins de signe

contraire contribuent de façon importante à l'enthalpie de mélange d'un système réciproque.

Si on envisage une distribution aléatoire des ions sur les sous-réseaux anionique et cationique, les nombres de contacts anion-cation de type différent sont proportionnels au produit des deux fractions ioniques : pour une mole de mélange les nombres de ces contacts sont :

$$\begin{aligned} X_A X_B & \text{ contacts du type } A^+ - B^- \\ X_{A'} X_B & \text{ " " " } A'^+ - B^- \\ X_A X_{B'} & \text{ " " " } A^+ - B'^- \\ X_{A'} X_{B'} & \text{ " " " } A'^+ - B'^- \end{aligned}$$

En désignant par H_{ij}^O l'énergie d'interaction d'un couple ij dans le mélange, la contribution à l'enthalpie de mélange du système due aux interactions anion-cation s'écrit :

$$X_A X_B H_{AB}^O + X_{A'} X_B H_{A'B}^O + X_A X_{B'} H_{AB'}^O + X_{A'} X_{B'} H_{A'B'}^O$$

L'enthalpie de mélange, cependant, n'est pas déterminée seulement par les contacts anion-cation : on sait en effet qu'elle dépend des interactions entre ions plus proches voisins de même signe ⁽²⁷⁻³⁰⁾. En tenant compte de ces interactions suivant la méthode proposée par LUMSDEN ⁽⁷⁾, on obtient pour l'enthalpie totale de mélange H l'expression :

$$\begin{aligned} H = & X_A X_B H_{AB}^O + X_{A'} X_B H_{A'B}^O + X_A X_{B'} H_{AB'}^O + X_{A'} X_{B'} H_{A'B'}^O \\ & + X_A X_B X_{B'} \lambda_{A'} + X_{A'} X_B X_B \lambda_{A'} + X_B X_A X_{A'} \lambda_B + X_{B'} X_{A'} X_{A'} \lambda_{B'} \end{aligned}$$

où λ_A représente l'énergie de formation d'un triplet B-A-B' c'est-à-dire l'enthalpie partielle à dilution infinie d'un des deux constituants AB ou AB' dans l'autre. On suppose ici que les enthalpies partielles limites des deux constituants du système binaire AB - AB' sont égales en négligeant leur dissymétrie (31).

Afin d'obtenir l'expression de l'enthalpie de formation ΔH du mélange, nous envisagerons le cas le plus simple où une mole de mélange est obtenue à partir de X moles de AB et (1-X) moles de A'B'.

Comme nous l'avons noté précédemment pour ce mélange :

$$X_A = X_B = X_{AB}$$

$$X_{A'} = X_{B'} = X_{A'B'}$$

La somme des enthalpies des constituants dans leur état pur H^O , est :

$$H^O = X_{AB} H_{AB}^O + X_{A'B'} H_{A'B'}^O$$

L'enthalpie de formation ΔH du mélange s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \Delta H = H - H^O &= X_{AB} X_{A'B'} \Delta H^O + X_{AB}^2 X_{A'B'} \lambda_A + X_{AB}^2 X_{A'B'} \lambda_B \\ &+ X_{A'B'}^2 X_{AB} \lambda_{A'} + X_{A'B'}^2 X_{AB} \lambda_{B'} \\ \Delta H &= X_{AB} X_{A'B'} \left[\Delta H^O + X_{AB} (\lambda_A + \lambda_B) + X_{A'B'} (\lambda_{A'} + \lambda_{B'}) \right] \end{aligned} \quad (20)$$

avec

$$\Delta H^O = H_{AB'}^O + H_{A'B}^O - H_{AB}^O - H_{A'B'}^O$$

Ce terme ΔH^0 représente donc la variation d'enthalpie associée à la réaction d'échange :



La dérivation de la relation (20) donne l'enthalpie partielle de AB, sous la forme :

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{AB} &= \frac{\partial \left[(n_A + n_{A'}) \Delta H \right]}{\partial n_A} + \frac{\partial \left[(n_B + n_{B'}) \Delta H \right]}{\partial n_B} \\ &= X_{A'B'}^2 \left[\Delta H_O + \lambda_{A'} + \lambda_{B'} + 2 X_{AB} (\lambda_A + \lambda_B - \lambda_{A'} - \lambda_{B'}) \right] \quad (21) \end{aligned}$$

Par analogie l'enthalpie partielle du constituant AB' s'écrit :

$$\Delta \bar{H}_{AB'} = X_{A'B}^2 \left[-\Delta H_O + \lambda_{A'} + \lambda_B + 2 X_{AB'} (\lambda_A + \lambda_{B'} - \lambda_B - \lambda_{A'}) \right] \quad (22)$$

Nous rappelons ici que, KLEPPA ⁽³²⁾, à l'aide d'un cycle thermodynamique, a proposé la même formulation de l'enthalpie de mélange dans un système réciproque en tenant compte en outre d'un terme d'excès imputable à un écart à une répartition désordonnée des ions sur leurs sous-réseaux respectifs.

2°) SOLUTIONS TRES DILUEES.

Nous envisageons ici une solution très diluée de A'B' dans AB



L'enthalpie associée à la réaction précédente est par définition l'enthalpie partielle à dilution infinie, $\Delta \bar{H}_{A'B}^\infty$, de A'B' dans AB. Il est possible

de calculer $\Delta \bar{H}_{A'B'}^\infty$ par dérivation et passage à la limite lorsque $X_{A'B'}$ tend vers zéro de la formule établie pour ΔH

$$\Delta \bar{H}_{A'B'}^\infty = \lim_{X_{A'B'} \rightarrow 0} \left[\frac{d\Delta H}{dX_{A'B'}} \right]_{X_{AB}}$$

$$\Delta \bar{H}_{A'B'}^\infty = \Delta H_O + \lambda_A + \lambda_B \quad (23)$$

IV - MODELE DES SOLUTIONS IONIQUES CONFORMES (S.I.C.).

Le modèle des solutions ioniques conformes a été proposé par M. BLANDER et S.J. YOSIM ⁽³³⁾ pour l'analyse des propriétés thermodynamiques des systèmes réciproques de sels fondus. La méthode de perturbation employée est celle utilisée par H. REISS, J.L. KATZ, O.J. KLEPPA ⁽³⁴⁾ et H.T. DAVIS, S.A. RICE ⁽³⁵⁾ pour l'établissement d'une théorie de l'enthalpie de formation de certains mélanges binaires de sels fondus à ion commun ; il nous a donc semblé utile d'en rappeler les principes avant de mentionner la théorie S.I.C. H. REISS, J.L. KATZ et O.J. KLEPPA ⁽³⁴⁾ utilisent comme hypothèses fondamentales celles de H. REISS et S.V. MAYER ⁽³⁶⁾ ⁽³⁷⁾ relatives aux sels purs ; en particulier, le potentiel de paire choisi pour exprimer l'interaction entre deux ions de charge opposée est fonction du paramètre d caractéristique d'un sel donné :

$$u(r) = \pm \left(\frac{1}{d} \right) f \left(\frac{r}{d} \right) \quad r > d$$

où r est la distance entre les centres des deux ions considérés et d la somme de leurs rayons ioniques.

Par analogie avec la théorie des solutions conformes ⁽³⁸⁾, le

potentiel total de la solution, pour une configuration donnée, est la somme des divers "potentiels de paires" constituant le mélange.

Les deux sels composant le système binaire envisagé sont caractérisés par les paramètres d_1 et d_2 ; le choix d'un sel de référence, caractérisé par le paramètre d , permet de définir deux paramètres de perturbation

$$g_1 = \frac{d}{d_1} \text{ et } g_2 = \frac{d}{d_2}$$

En utilisant la méthode générale de perturbations développée par ZWANZIG⁽³⁹⁾, il est alors possible d'établir pour l'enthalpie de mélange du système binaire AB-A'B, la relation :

$$\Delta H = X_A X_{A'} \Omega(T, P) \left[\frac{d_1 - d_2}{d_1 d_2} \right]^2 \quad (24)$$

où Ω est une fonction de la température T et de la pression P .

En utilisant la même méthode de perturbation, M. BLANDER et S.J. YOSIM ont évalué les fonctions thermodynamiques d'excès de mélanges réciproques de sels fondus.

Ces auteurs envisagent quatre paramètres de perturbations g_1 , g_2 , g_3 , g_4 pour les quatre sels AB, A'B, A'B' et AB' désignés par les indices 1, 2, 3 et 4 :

$$g_i = \frac{d}{d_i}$$

d représente la somme des rayons anionique et cationique du sel de référence, d_i celle du constituant i .

Un mélange ionique conforme est défini comme un mélange d'ions

dans lequel l'énergie potentielle u_{CA} de toutes les paires cation-anion contenues dans le mélange peut être exprimée comme la somme de deux types de termes : l'un $h(r)$ dépendant seulement de la distance r entre les centres des anions et des cations et indépendant de la nature de l'espèce ionique envisagée ; le second type de terme $\left[f_{CA}(g_i r) \right]$ n'est fonction que du produit $(g_i r)$.

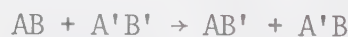
$$u_{CA} = f_{CA}(g_i r) + h_i(r)$$

Des interactions appartenant au premier type sont, par exemple, celles d'origine coulombienne et dans certaines conditions ⁽⁴⁰⁾ celles ion-multipole et multipole-multipole, tandis que les potentiels de répulsion appartiennent à la seconde catégorie.

M. BLANDER et S.J. YOSIM en se basant sur ces diverses hypothèses et employant la technique de perturbation ont déduit l'énergie libre d'excès de HELMHOLTZ relative à un système réciproque $(A, A' // B, B')$ pour la réaction du mélange sous la forme

$$\begin{aligned} \Delta A^{XS} = & X_A X_B \Delta A_O + X_A \Delta A_{14}^{XS} + X_{A'} \Delta A_{23}^{XS} + X_B \Delta A_{12}^{XS} + X_{B'} \Delta A_{34}^{XS} \\ & + X_A X_{A'} X_B X_{B'} P(g_1 + g_3 - g_2 - g_4)^2 \end{aligned} \quad (25)$$

Dans cette expression ΔA_O est la variation de l'énergie libre de HELMHOLTZ associée à la réaction d'échange :



Les quatre termes ΔA_{14}^{XS} , ΔA_{23}^{XS} , ΔA_{12}^{XS} , ΔA_{34}^{XS} sont respectivement les énergies libres d'excès de mélange relatives aux systèmes binaires à ion commun 14, 23, 12, 34.

Le terme $P(g_1+g_3-g_2-g_4)^2$ résulte d'intégrales non évaluées et est imputable à un écart à une répartition complètement désordonnée ; par analogie avec la théorie du quasi-réseau (41) (42), il est possible d'écrire :

$$P(g_1 + g_3 - g_2 - g_4)^2 = \frac{-(\Delta A_o)^2}{2zRT}$$

où z est le nombre de coordination moyen du quasi-réseau constitué par la solution de sels fondus.

Pour les systèmes condensés la variation $\Delta(PV)$ est négligeable ce qui permet d'écrire :

$$\Delta G^{XS} = \Delta A^{XS} + \Delta(PV) \text{ où } \Delta G^{XS} = \Delta A^{XS}$$

Pour déduire l'enthalpie du mélange on utilise la relation :

$$\Delta H = \Delta G^{XS} - T \left(\frac{\partial \Delta G^{XS}}{\partial T} \right)_P$$

En admettant que les variations des énergies sont indépendantes de la température on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta H = & X_A X_{B'} \Delta H_o + X_A \Delta H_{14} + X_{A'} \Delta H_{23} + X_B \Delta H_{12} + X_{B'} \Delta H_{34} \\ & - X_A X_{A'} X_B X_{B'} (\Delta H_o)^2 / 2zRT \end{aligned} \quad (26)$$

où ΔH_o est l'enthalpie associée à la réaction d'échange définie précédemment et les quatre termes ΔH_{14} , ΔH_{23} , ΔH_{12} , ΔH_{34} sont respectivement les enthalpies de mélange relatives aux systèmes binaires à ion commun 14, 23, 12, 34.

V - MODELE EN "IONS ENTOURES" "I.E.".

Le modèle en "ions entourés" (43) (44) permet en particulier pour les systèmes réciproques des sels fondus, la représentation et l'estimation des grandeurs thermodynamiques de mélange. Nous avons déjà mentionné les bases de ce modèle (mélanges binaires à ion commun) ; nous rappelons maintenant brièvement les résultats de ce modèle relatifs aux mélanges réciproques.

1) DESCRIPTION D'UNE CONFIGURATION DE LA SOLUTION.

Pour des mélanges réciproques, la solution se distingue des sels purs par une perturbation des proches voisinages affectant l'ensemble de deux premières sphères de coordination caractérisées par les nombres z' et z .

Sur chaque sous-réseau, nous trouvons divers types d'"ions entourés" qui diffèrent suivant la nature de l'ion central et la composition du proche voisinage de ce même ion. L'énergie potentielle de mélange Φ peut s'écrire sous la forme :

$$\Phi = N \sum_n \sum_i \sum_A m_{ni} E_{ni}$$

où N représente le nombre des sites d'un sous-réseau, m_{ni} est la probabilité d'existence d'un ion central donné par exemple A , dont la composition en première couche est n ions B' , $(z'-n)$ ions B et en deuxième couche i ions A' et $(z-i)$ ions A , E_{ni}^A représente l'énergie potentielle affectée à ce type d'ion. Les nombres d'"ions entourés" doivent vérifier diverses contraintes : bilans de masse, de contact et d'électroneutralité de la solution qui se traduit dans ce cas par l'égalité des nombres de sites anioniques et cationiques.

$$N = n_A + n_{A'} = n_B + n_{B'}$$

En représentant l'énergie potentielle de chaque ion à l'état standard (sel pur) par E_{oo} et en posant :

$$U_{ni} = \mathcal{N} (E_{ni}^A - E_{oo}^A) \quad U'_{ni} = \mathcal{N} (E_{ni}^{A'} - E_{oo}^{A'})$$

$$V_{ni} = \mathcal{N} (E_{ni}^B - E_{oo}^B) \quad V'_{ni} = \mathcal{N} (E_{ni}^{B'} - E_{oo}^{B'})$$

Il est alors possible d'écrire l'énergie potentielle de la phase étudiée sous la forme :

$$\begin{aligned} \Phi = & n_A E_{oo}^A + n_{A'} E_{oo}^{A'} + n_B E_{oo}^B + n_{B'} E_{oo}^{B'} \\ & + \frac{N}{\mathcal{N}} \sum_n \sum_i \sum_A m_{ni} U_{ni} \end{aligned}$$

où $\mathcal{N}$ est un nombre égal à celui d'AVOGADRO.

La fonction de partition de configuration Ω est une somme de $\exp. - \frac{\Phi}{KT}$ étendue à toutes les suites de valeurs m_{ni} compatibles avec les bilans précédents.

$$\Omega = \sum_{\text{conf.}} \exp. - \frac{\Phi}{KT}$$

Les méthodes d'estimation de cette somme, qui porte sur toutes les configurations possibles, reviennent à déterminer celle qui est la plus probable, en suivant soit les approximations de BRAGG et WILLIAMS ⁽⁴⁵⁾, soit celles de GUGGENHEIM ⁽¹⁴⁾, compte tenu du nombre total de configurations possibles qui est égal à :

$$\frac{N!}{n_A! n_{A'}!} \quad \frac{N!}{n_B! n_{B'}!}$$

2°) DETERMINATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE MELANGE.

De la fonction de partition de la solution, on déduit l'enthalpie libre G au moyen de la relation :

$$G = - RT \text{ Log } \Omega$$

L'enthalpie libre de mélange de la solution étudiée $\Delta'G$, s'obtient en tenant compte des états standard de ses constituants :

$$\Delta'G = - \frac{RT}{\mathcal{P}} \left[\text{Log } \Omega - n_A \text{ Log } \Omega_{AB} - (n_B - n_A) \text{ Log } \Omega_{A'B} \right. \\ \left. - n_{B'} \text{ Log } \Omega_{A'B'} \right]$$

où Ω_{AB} , $\Omega_{A'B}$, $\Omega_{A'B'}$, sont les fonctions de partition des constituants purs (sels AB, A'B et A'B').

L'enthalpie de mélange $\Delta'H$ dérive de $\Delta'G$ par application de la relation de GIBBS-HELMOLTZ.

$$\Delta'H = \frac{\partial (\Delta'G/T)}{\partial (1/T)}$$

L'entropie de mélange est donc :

$$\Delta'S = \frac{\Delta'H - \Delta'G}{T}$$

a) Répartition désordonnée.

Dans le cas d'une répartition désordonnée l'enthalpie libre de mélange rapportée à une mole ΔG est donnée sous la forme :

$$\Delta G = RT \left[X_A \text{ Ln } X_A + X_{A'} \text{ Ln } X_{A'} + X_B \text{ Ln } X_B + X_{B'} \text{ Ln } X_{B'} \right] \\ + X_A X_{B'} \Delta G_O + X_A \Delta G_A^{XS} + X_{A'} \Delta G_{A'}^{XS} + X_B \Delta G_B^{XS} + X_{B'} \Delta G_{B'}^{XS}$$

où ΔG_A^{XS} , $\Delta G_{A'}^{XS}$, ΔG_B^{XS} et $\Delta G_{B'}^{XS}$ représentent les enthalpies libres d'excès de formation des solutions binaires à ion commun, AB - AB', A'B - A'B', AB-A'B et AB'-A'B'. Ces quatre systèmes binaires sont des fonctions dissymétriques de la composition ; à titre d'exemple ΔG_A^{XS} s'écrit :

$$\Delta G_A^{XS} = X_B X_{B'} (a' + b' X_B)$$

Dans ces conditions l'enthalpie de mélange ΔH est identique à l'enthalpie libre d'excès de mélange ΔG^{XS} et est de la forme :

$$\begin{aligned} \Delta H \equiv \Delta G^{XS} = & X_A \Delta H_A + X_{A'} \Delta H_{A'} + X_B \Delta H_B \\ & + X_A X_{B'} \Delta H_O \end{aligned} \quad (27)$$

Comme précédemment le terme ΔH_O est l'enthalpie associée à la réaction d'échange :



Nous remarquons que l'expression précédente donnant l'enthalpie de mélange ΔH est identique à celle établie par KLEPPA ⁽³²⁾ à partir d'un cycle thermodynamique dans le cas d'une répartition aléatoire.

La formulation proposée pour l'enthalpie de mélange d'un système réciproque permet l'estimation de cette grandeur à partir des données concernant la réaction d'échange et les systèmes binaires à ion commun limitrophes du système réciproque.

Dans le cas d'une distribution complètement désordonnée des ions,

le modèle en "ions entourés" conduit donc pour l'enthalpie de mélange au même résultat que le modèle F.F.G. (25) modifié par FORLAND (26) ou que la théorie S.I.C. (33).

Il faut toutefois noter que le calcul reporté ci-dessus conserve les résultats obtenus dans le cas des systèmes binaires à ion commun et ne suppose pas, comme c'est le cas pour le modèle F.F.G., la régularité des quatre systèmes binaires.

On peut montrer que la formule précédente donnant l'enthalpie de mélange d'un système réciproque permet de représenter de façon satisfaisante la dissymétrie que présente en général ΔH .

Dans le cas du système pseudo-binaire AB - A'B' (diagonale du système réciproque) la formule établie pour l'enthalpie de mélange devient :

$$\begin{aligned} \Delta H = & X_A X_{A'} \Delta H_O + X_A (\Delta H_A + \Delta H_B) \\ & + X_{A'} (\Delta H_{A'} + \Delta H_{B'}) \end{aligned}$$

avec $\Delta H_B = X_A X_{A'} (a + b X_A)$

$$\Delta H_A = X_A X_{A'} (a' + b' X_A)$$

$$\Delta H_{A'} = X_A X_{A'} (c + d X_A)$$

$$\Delta H_{B'} = X_A X_{A'} (c' + d' X_A)$$

L'enthalpie de mélange se met donc sous la forme :

$$\Delta H = X_A X_{A'} \left[\Delta H_O + c + c' + X_A (a + a' + d + d' - c - c') + X_A^2 (b' + b' - d - d') \right] \quad (28)$$

L'enthalpie molaire partielle du constituant AB s'obtient par la dérivation de l'équation (28), soit :

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{AB} &= \frac{\partial \left[(n_{AB} + n_{A'B'}) (\Delta H) \right]}{\partial n_{AB}} \\ &= X_{A'B'}^2 (M + 2N + 3P) + 2X_{A'B'}^3 (-N - 3P) + 3PX_{A'B'}^4 \end{aligned} \quad (29)$$

avec :

$$M = (\Delta H_O + c + c')$$

$$N = (a + a' - c - c' + d + d')$$

$$P = (b + b' - d - d')$$

De la même manière l'enthalpie molaire partielle de l'autre constituant s'écrit :

$$\Delta \bar{H}_{A'B'} = X_{AB}^2 (M - N) + 2X_{AB}^3 (N - P) + 3P X_{AB}^4 \quad (29 \text{ bis})$$

Les deux enthalpies partielles limites $\left[\Delta \bar{H}_{(AB)}^\infty \right]_{(A'B')}$ et $\left[\Delta \bar{H}_{(A'B')}^\infty \right]_{(AB)}$ ont pour valeur :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(AB)}^\infty \right]_{(A'B')} = \Delta H_O + c + c'$$

Soit :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(AB)}^\infty \right]_{(A'B')} = \Delta H_O + \left[\Delta \bar{H}_{(A'B')}^\infty \right]_{(A'B')} + \left[\Delta \bar{H}_{(AB')}^\infty \right]_{(A'B')} \quad (30)$$

et

$$\left[\Delta \bar{H}_{(A'B')}^{\infty} \right]_{(AB)} = \Delta H_O + a + a' + b + b'$$

Soit :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(A'B')}^{\infty} \right]_{(AB)} = \Delta H_O + \left[\Delta \bar{H}_{(A'B)}^{\infty} \right]_{(AB)} + \left[\Delta \bar{H}_{(AB')}^{\infty} \right]_{(AB)} \quad (30 \text{ bis})$$

En faisant l'approximation :

$$b \approx d' \text{ et } b' \approx d$$

il est possible d'écrire :

$$\Delta H = X_A X_{A'} \left\{ (\Delta \bar{H}_{AB}^{\infty})_{A'B'} + \left[(\Delta \bar{H}_{A'B'}^{\infty})_{AB} - (\Delta \bar{H}_{AB}^{\infty})_{A'B'} \right] X_A \right\} \quad (31)$$

b) Répartition non aléatoire.

Dans le cas d'une répartition quasi-chimique des ions sur leurs sous-réseaux respectifs, l'enthalpie de mélange est, comme dans le cas des systèmes binaires à ion commun, donnée par une expression implicite par rapport aux concentrations des constituants et ne peut être atteinte que par l'intermédiaire d'un traitement numérique très complexe. Cependant, moyennant quelques hypothèses simplificatrices, il est possible d'obtenir pour ΔH une formulation analogue à celle déjà établie dans le cas d'une répartition désordonnée mais comportant un terme supplémentaire imputable à un écart à une répartition désordonnée :

$$\Delta H = (\Delta H)_{\text{des.}} - X_A X_{A'} X_B X_{B'} \frac{(\Delta H_O)^2}{2z'RT} \quad (32)$$

Ce dernier terme est tout à fait analogue à celui postulé par BLANDER, par analogie avec la théorie du quasi-réseau ⁽⁴¹⁾ ⁽⁴²⁾, dans la théorie des solutions ioniques conformes (S.I.C.) déjà mentionnée.

Les enthalpies molaires partielles des constituants AB et A'B' sont données par :

$$\Delta \bar{H}_{AB} = (\Delta \bar{H}_{AB})_{des.} - \Lambda X_{A'}^2 + 4 \Lambda X_{A'}^3 - 3 \Lambda X_{A'}^4 \quad (33)$$

et

$$\Delta \bar{H}_{A'B'} = (\Delta \bar{H}_{A'B'})_{des.} - \Lambda X_A^2 + 4 \Lambda X_A^3 - 3 \Lambda X_A^4 \quad (33 \text{ bis})$$

$$\text{avec } \Lambda = - \frac{(\Delta H_O)^2}{2z'RT}$$

§

§

§

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

PURETE DES PRODUITS ET TRAITEMENT

A - CALORIMETRIE

Pour mesurer les enthalpies de formation des mélanges de sels fondus, nous avons utilisé un microcalorimètre E. CALVET pouvant atteindre la température de 1 000 K.

Le principe de ce type d'appareil a été formulé par A. TIAN ⁽¹⁾ en 1922 dans un article ayant pour titre "Microcalorimétrie à compensation par effet JOULE et PELTIER".

Au cours de ces vingt cinq dernières années, sous l'influence du Professeur CALVET, cette technique expérimentale a fait de grands progrès. En effet, tout en conservant une grande sensibilité, la stabilité de ces appareils dans le temps a été considérablement améliorée, ce qui facilite sensiblement leur emploi et permet des expériences de très longue durée ⁽²⁾ ⁽³⁾. De plus, grâce à un choix judicieux des matériaux, la température maximale d'utilisation est passée successivement de 300 à 1 000 puis à 1 300 K.

Tous ces progrès font que ce type d'appareil est aujourd'hui utilisé dans les domaines de recherche les plus divers : chimie, biochimie, métallurgie Sa grande simplicité d'utilisation et les faibles quantités de matière nécessaires expliquent qu'un grand nombre d'expériences qui ne relèvent pas directement du domaine de la microcalorimétrie, au point de vue grandeur de l'effet thermique mis en jeu, sont étudiées avec ce type d'appareil.

I - LE MICROCALORIMETRE.

Très schématiquement nous pouvons distinguer les parties suivantes :

- le four, les enceintes, le bloc calorimétrique
- les piles thermoélectriques
- la régulation.

dont nous donnons ci-dessous une brève description.

Four, enceintes et bloc calorimétrique.

L'appareil qui nous a été confié pour cette étude est un micro-calorimètre dit " à haute température ". Sa conception est très proche de celle des calorimètres à température ambiante.

La figure II-1 est une coupe verticale de cet appareil.

Le bloc calorimétrique B , de forme cylindrique est en " alumine ". Il est percé de deux cavités cylindriques qui reçoivent les piles thermoélectriques.

Les deux disques C_1 et C_2 facilitent l'homogénéité thermique du bloc et le maintiennent au centre du montage. Ils constituent le couvercle et le fond de la première enceinte E_1 . Les deux autres enceintes E_2 et E_3 , formant écran thermique, entourent la précédente. Toutes les pièces précitées sont en alumine. La face extérieure de la dernière enceinte est recouverte d'une couche de platine qui maintenue à un potentiel nul constitue un écran électrique. L'ensemble enceinte-bloc est placé dans un four cylindrique. Le chauffage est assuré par trois résistances, l'une est placée sur la paroi cylindrique et les autres sur le fond et le couvercle.

Régulation thermique.

Le détecteur de température est une sonde de platine - 100 Ω à 0°C - placée entre les enceintes E_2 et E_3 . A partir des informations

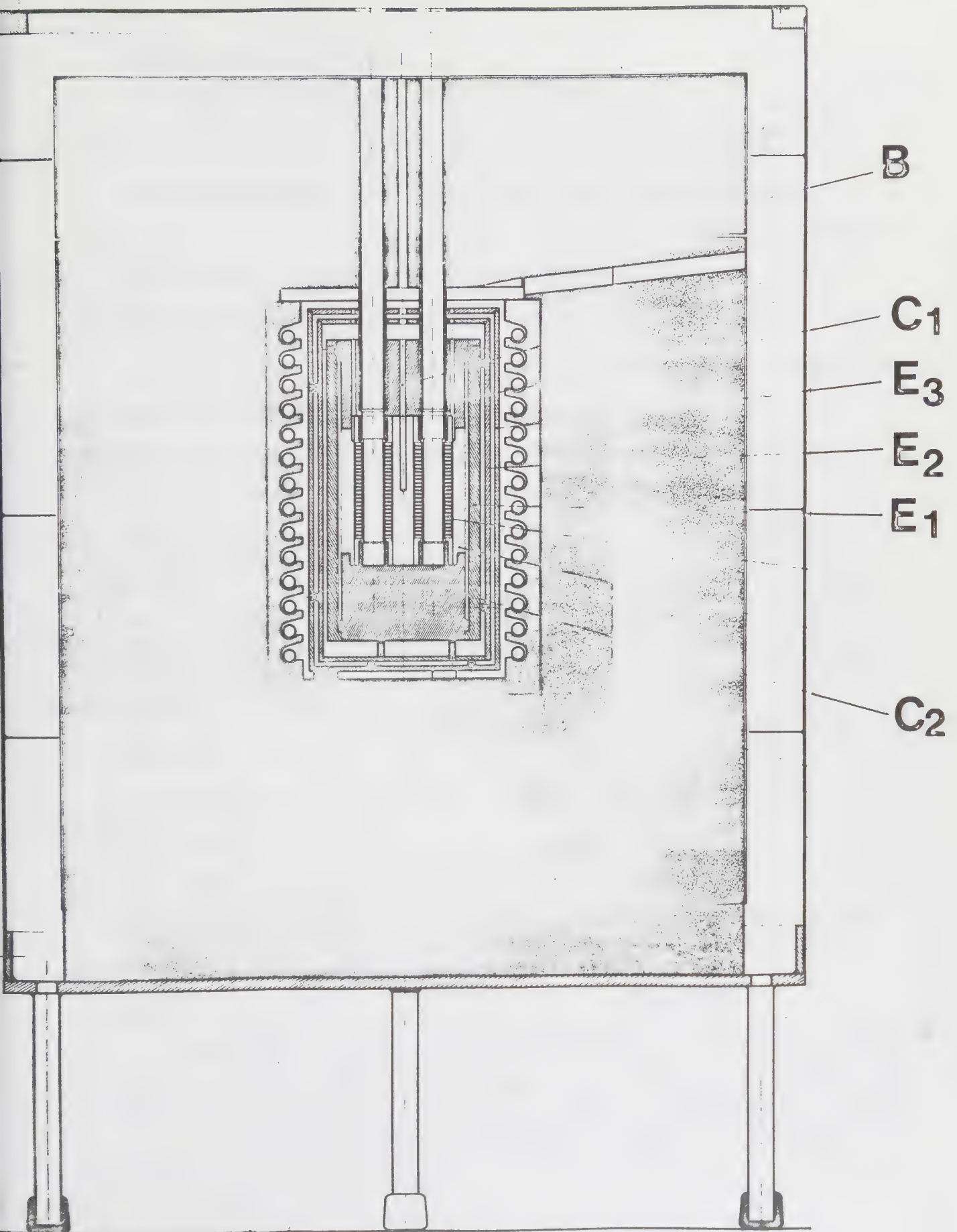


Figure II-1

fournies par cette sonde, un montage électronique commande la puissance électrique nécessaire à la régulation thermique du calorimètre.

Ce type de microcalorimètre ne comporte que deux piles de conception spéciale.

- Les thermocouples employés (en platine et platine-rhodié 13 % de rhodium en masse) sont découpés et soudés mécaniquement puis bobinés sur un support en alumine, figure (II-2).

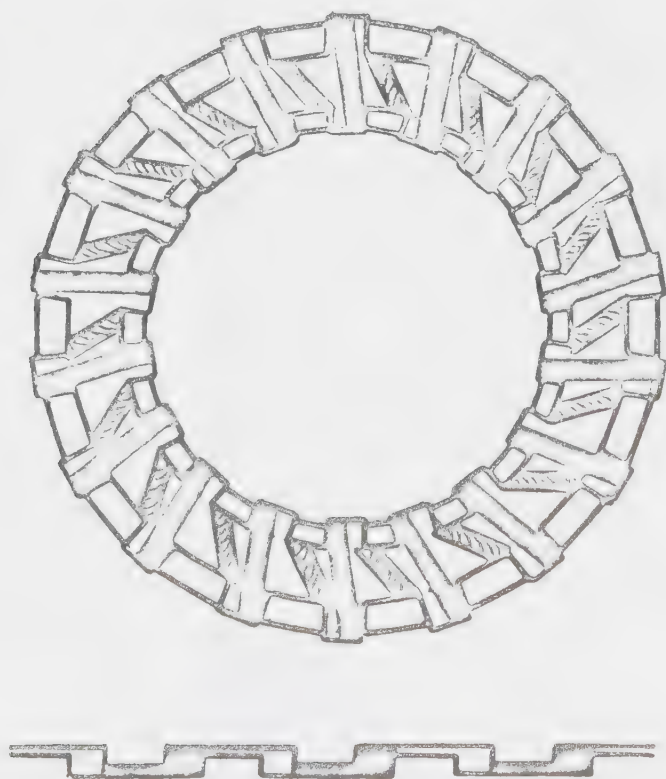


Figure II-2

- Les anneaux ainsi formés sont empilés autour d'une douille en alumine. Tous les thermocouples d'une même pile étant branchés en série, il n'est donc pas possible de modifier la sensibilité de l'appareil, en cours d'expérience en changeant le nombre de soudures détectrices. Chaque pile comporte 396 thermocouples. Pour éliminer toutes les perturbations d'origine

externe les piles sont branchées en opposition (montage différentiel). On choisit arbitrairement une cellule dans laquelle a lieu le phénomène - dite cellule laboratoire - l'autre étant appelée la cellule témoin.

Système d'enregistrement.

Chaque circuit de deux piles est relié aux bornes d'un galvanomètre - sensibilité 10^{-9} A mm⁻¹ à 1 mètre -. La déviation du spot galvanométrique en fonction du temps est enregistrée à l'aide d'un suiveur de spot.

Mesure de la température expérimentale.

Au centre du bloc calorimétrique, une cavité permet de placer un thermocouple. A chaque instant, il est donc possible de contrôler la température de l'appareil - potentiomètre de mesure A.O.I.P. P.12 -.

II - ETALONNAGE DU MICROCALORIMETRE.

L'équation de A. TIAN ⁽²⁾ qui lie W, puissance dégagée dans la cellule laboratoire, à Δ , déviation enregistrée, pendant le temps t est de la forme :

$$W_{(t)} = \frac{p}{g} \Delta + \frac{\mu}{g} \frac{d\Delta}{dt} \quad (1)$$

Pour une expérience donnée, la chaleur dégagée Q entre les instants t_1 et t_2 est donnée par la relation :

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} W dt =$$

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} (p/g) \Delta dt + \int_{\Delta_1}^{\Delta_2} (\mu/g) d\Delta$$

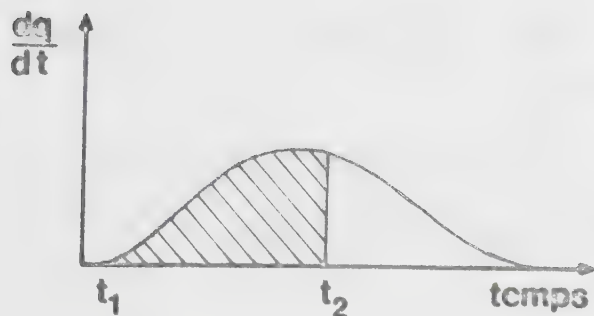


Figure II-3

$$\text{Soit } Q = \frac{p}{g} A + \frac{\mu}{g} (\Delta_2 - \Delta_1) \quad (2)$$

A étant l'aire hachurée (voir figure II-3)

En général, et c'est le cas pour cette recherche, seul l'effet thermique global nous intéresse. Lorsque le thermogramme revient sur la même ligne de base, appelée aussi "zéro expérimental", $\Delta_2 - \Delta_1 = 0$, la relation (2) devient $Q = (p/g)A$ et seule la connaissance de la constante (p/g) appelée aussi sensibilité du calorimètre, nous intéresse.

Pour déterminer (p/g) il faut donc créer dans la cellule laboratoire une quantité de chaleur Q bien déterminée et mesurer l'aire A du thermogramme enregistré. En général, cette quantité Q est créée par effet JOULE au moyen d'une résistance R placée dans la cellule laboratoire.

Une longue étude systématique (4) a montré qu'un étalonnage n'est valable que si certaines conditions expérimentales sont remplies :
il faut

- que la source de chaleur utilisée pour l'étalonnage soit très proche de la source de chaleur expérimentale.
- que les thermogrammes obtenus lors de l'expérience et lors de l'étalonnage soient quasi-identiques en forme et en grandeur.

Dans certains cas, un étalonnage par effet JOULE étant difficile, nous avons recours à un étalonnage secondaire tel que la variation d'enthalpie créée lors de la chute d'un échantillon métallique de masse m_1 bien déterminée et de capacité calorifique connue C_p : l'effet thermique enregistré

correspond à $\int_{T_O}^{T_E} m C_p dT$

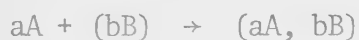
T_O et T_E étant respectivement les températures ambiante et expérimentale.

Ces chutes de métal présentent l'avantage d'être un contrôle simple et rapide de la sensibilité de notre appareillage.

En effectuant successivement des chutes de métal noble et des effets JOULE au cours de la même série d'expériences, nous avons pu nous rendre compte de la cohérence existant entre ces deux méthodes d'étalonnage ; jusqu'à la température de 700 K l'écart est de l'ordre de 1,5 %, écart en général inférieur à la dispersion des mesures due au défaut de reproductibilité. Cet étalonnage secondaire est donc valable.

III - MODE OPERATOIRE.

Notre but est la détermination de la chaleur de mélange de sels fondus. Soient A et B les constituants du mélange ; la réaction de mélange peut être représentée par la relation



dans laquelle A peut être solide < > ou liquide () alors que B et AB sont liquides. A cette réaction, conduite à pression constante, correspond la variation d'enthalpie ΔH .

Pour réaliser ce mélange, il faut donc pouvoir mettre mécaniquement en contact, au temps t, A et B.

Nous donnons ci-dessous une description des divers montages utilisés au cours de cette étude.

a - Méthode de la chute.

Cette méthode a été très employée pour déterminer les variations d'enthalpie lors de la formation de mélanges ou alliages et pour l'étude des capacités calorifiques. La figure II-4 donne le schéma du montage.

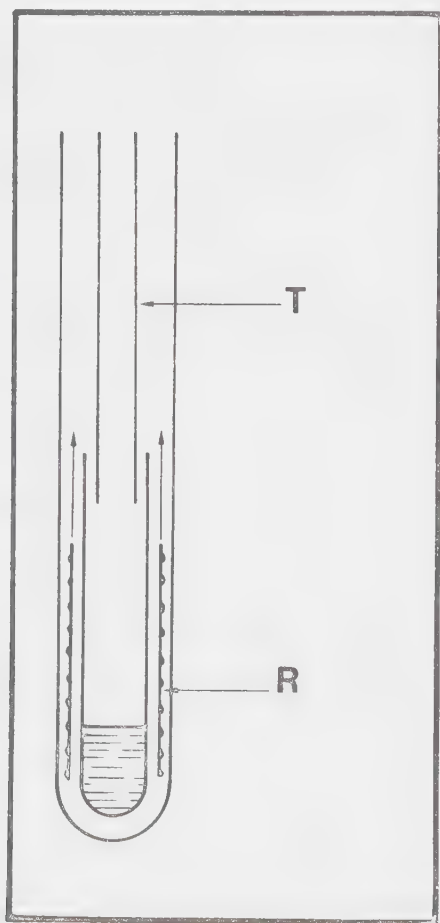


Figure II-4

A l'intérieur de la canne calibrée en quartz C nous avons placé un petit tube contenant le liquide B. Autour de ce creuset est placé un tube d'alumine sur lequel est bobinée la résistance R permettant l'étalonnage par effet JOULE. De l'extérieur du calorimètre, nous faisons tomber une masse m du corps A dont la chute est guidée par le tube t. Ce montage étanche permet de travailler aussi bien sous vide que sous atmosphère contrôlée.

Pour faciliter la manipulation, il faut que le sel A, qui se présente sous forme d'une poudre, puisse être pastillé. A cette fin, nous avons fait construire une presse à pastiller dont la matrice et le piston sont en acier spécial. Il est possible de faire des pastilles de 2, 3 et 4 mm de diamètre.

La chaleur ou la variation d'enthalpie ramenée à une mole de mélange $\Delta H'$, mesurée à la température expérimentale T_E , correspond donc à la réaction :



où

$$a + b = 1 \text{ mole}$$

Cette variation est en fait la somme de deux effets thermiques :

- l'un dû à la chute de A et à son passage de l'état solide à l'état liquide

$$\text{soit: } a \left[\Delta H_{\text{fus}} (A) + \int_{298}^{T_E} C_p (A) dT \right]$$

- l'autre à l'enthalpie de mélange ΔH ;

Soit au total :

$$\Delta H' = \Delta H + a \left[\Delta H_{\text{fus}} (A) + \int_{298}^{T_E} C_p (A) dT \right]$$

d'où l'on tire

$$\Delta H = \Delta H' - a \left[\Delta H_{\text{fus}} (A) + \int_{298}^{T_E} C_p (A) dT \right]$$

En général, le second terme - terme correctif - est très grand en valeur absolue et l'incertitude qui lui est affectée peut être supérieure à la valeur de ΔH désirée. Dans ces conditions, cette méthode, qui par ailleurs est d'une mise en oeuvre fort simple, ne peut être utilisée qu'avec beaucoup de précautions.

b - Méthode du bris d'ampoule.

Au lieu de faire tomber le corps A dans le bain liquide B nous mettons en contact mécaniquement A et B maintenus à la température T_E .

Pour ce faire, A est placé dans une petite ampoule en " pyrex " ou en " quartz " que nous brisons en abaissant la tige t (voir figure II-5).

Ainsi, nous éliminons partiellement ou totalement le terme correctif

$$\Delta H_{\text{fus}} + \int_{298}^{T_E} C_p dT.$$

Cette méthode déjà employée (4-7) est indispensable lorsque la variation d'enthalpie lors du mélange est de l'ordre de grandeur de l'incertitude affectée au terme correctif. Par contre elle est très longue, une expérience durant environ 4 heures. De plus, nous avons vérifié que l'effet thermique parasite dû à la rupture de la bulle est faible et reproductible.

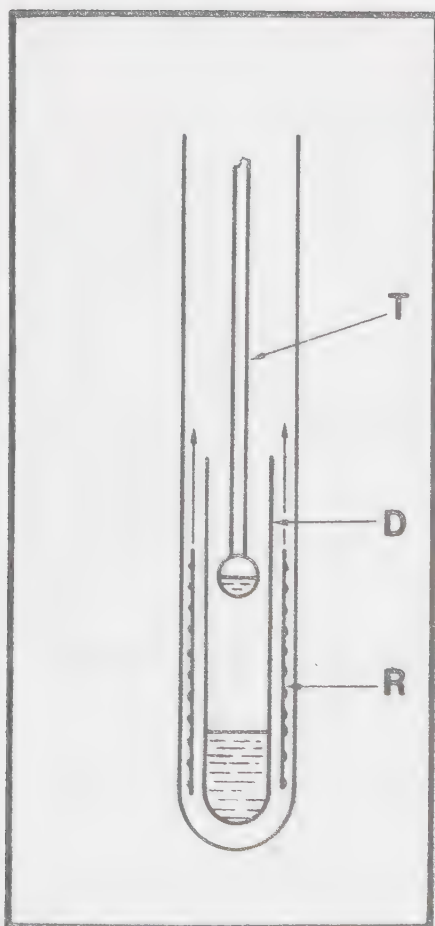


Figure II -5

c - Méthode du creuset suspendu.

Cette nouvelle méthode schématisée sur la figure II-6 a été

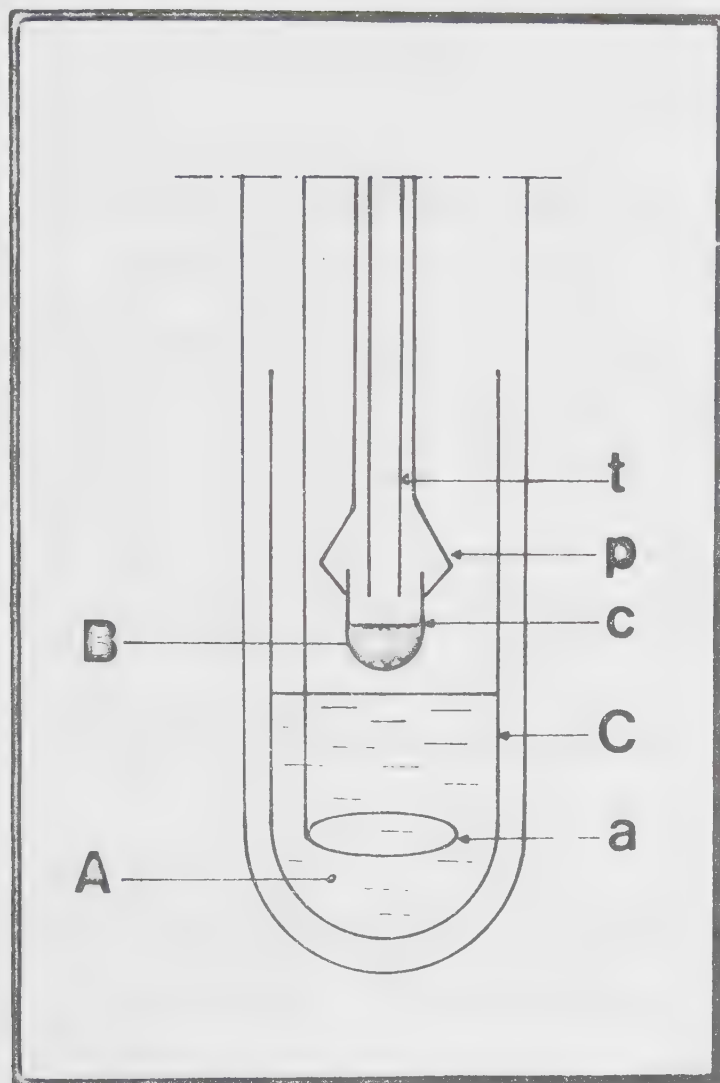


FIGURE II - 6

mélange est assurée par l'agitateur métallique a ; le tube t guide la chute des échantillons métalliques servant à l'étalonnage.

Une série d'effets de mélange de A dans A montre que l'effet thermique parasite créé par la chute creuset est négligeable.

mise au point pour l'étude de mélanges comportant des hydroxydes alcalins fondus ; ces mélanges très corrosifs ne peuvent être mis en contact avec des parois en quartz ou en pyrex : de ce fait, la méthode précédente de bris d'ampoule est donc inutilisable. Nous avons donc été conduits à employer un creuset C en argent et à remplacer l'ampoule à briser par un petit creuset C de même métal ; ce dernier d'une capacité d'environ $0,1\text{cm}^3$ est maintenu au-dessus du bain liquide par une pince P ; son immersion est commandée de l'extérieur par l'ouverture de la pince. L'homogénéisation du

Comme celle présentée ci-dessus, cette méthode est longue et délicate à mettre en oeuvre ; elle permet également d'obtenir directement, sans terme correctif, la variation d'enthalpie résultant du mélange.

IV - PRECISION DES MESURES CALORIMETRIQUES.

Dans l'évaluation d'une enthalpie de mélange interviennent des mesures de résistance, d'intensité, de temps, de surface et de masse.

Il est possible d'avoir une idée de l'incertitude maximale en sommant les erreurs relatives faites sur :

- la mesure des aires (1 % environ).
- la détermination des paramètres d'étalonnage : résistance électrique R , intensité électrique I , temps t , capacité calorifique C_p (2 % environ).
- l'évaluation de certains facteurs expérimentaux, masses, effets thermiques parasites, (1 %).

Dans ces conditions, nous pensons que les enthalpies de mélange obtenues par la méthode de bris d'ampoule ou du creuset suspendu sont entachées d'une incertitude de l'ordre de 5 %. Il est à noter que cette incertitude peut être plus importante lorsque les effets thermiques de mélange sont faibles ou les produits utilisés hygroscopiques. Cette remarque est encore vraie pour les enthalpies de mélange obtenues par méthode de chute, c'est à dire avec un terme correctif important, fonction des chaleurs spécifiques et des changements d'états.

Nous avons essayé de contrôler l'ensemble de notre appareillage

en effectuant deux types d'expériences :

- l'évaluation de la variation d'enthalpie lors de la chute de sel.
- la détermination des enthalpies de formation $\Delta H'$ d'un système de sels fondus déjà étudié.

Les sels employés sont le nitrate de sodium; le nitrate de potassium et le bromure de sodium.

L'étude de la grandeur $\int_{298}^{T_E} C_p dT$ pour le nitrate de sodium et le nitrate de potassium par la méthode de chute nous permet de constater que la différence entre nos résultats et ceux de la littérature est d'environ 2 %.

Les résultats obtenus pour chacun de ces deux sels entre 298 K et 627 K d'une part et entre 298 K et 693 K d'autre part rassemblés ci-après confirment cet écart.

Nombre de moles de $\text{NaNO}_3 \cdot 10^3$	1,806	1,694	1,560	1,185	1,126	1,096	1,070	1,081	1,044	1,004	0,975
$H_{627} - H_{298}$ kcal mol ⁻¹	14,21	14,25	14,13	14,64	14,37	14,29	14,37	14,32	14,22	14,36	14,27

Valeur moyenne $H_{627} - H_{298} = 14,31 \pm 0,12 \text{ kcal mol}^{-1}$

Valeur calculée (8) $= 14,47 \text{ kcal mol}^{-1}$

Nombre de mole de $\text{KNO}_3 \cdot 10^3$	1,054	1,085	1,091	1,192	1,228	1,261	1,359	1,413	1,474	1,507
$H_{627} - H_{298}$ kcal.mol^{-1}	13,15	13,18	13,34	13,18	13,25	13,41	13,62	13,36	13,35	13,43
Valeur moyenne $H_{627} - H_{298} = 13,33 \pm 0,15 \text{ kcal.mol}^{-1}$ Valeur calculée (8) $= 13,25 \text{ kcal.mol}^{-1}$										

Le deuxième type d'expérience, détermination d'enthalpie de formation $\Delta H'$ de mélanges fondus, a été réalisé sur le système $\text{NaNO}_3 - \text{NaBr}$. La figure II-7 représente les variations du rapport $\Delta H'/X_{\text{NaBr}}$ en fonction

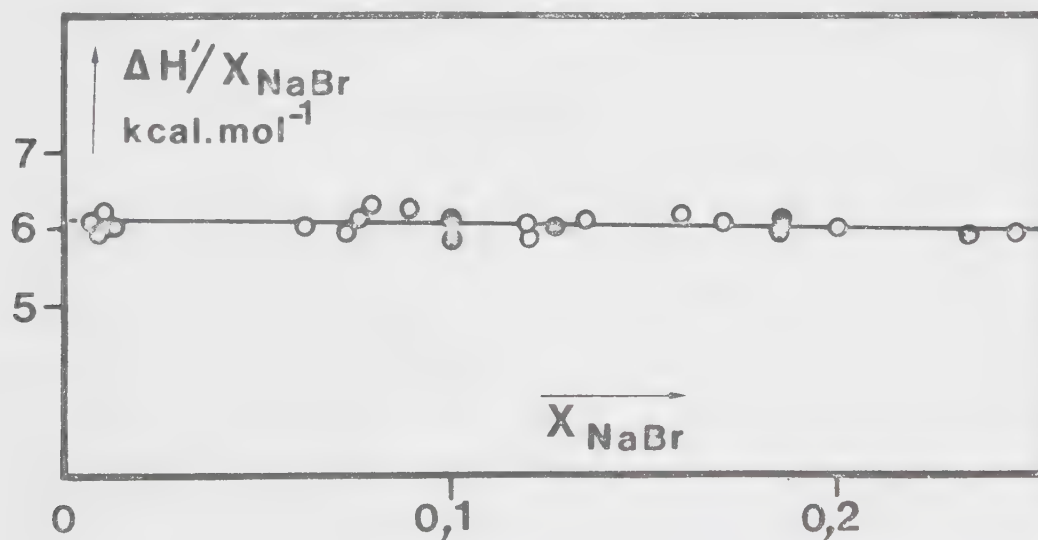


Figure II-7

de la fraction molaire en bromure de sodium X_{NaBr} . Nos résultats et ceux de Kleppa⁽¹⁰⁾, relatifs à la même température 723 K, diffèrent à moins de 2 %.

La température expérimentale, déterminée en mesurant la f.e.m. d'un thermocouple platine-platine-rhodié 10 % par la méthode d'opposition, est connue à 1 degré près.

La sensibilité moyenne du microcalorimètre est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-3}$ cal mm⁻² pour des mélanges étudiés par la méthode de bris d'ampoule et du creuset suspendu et de l'ordre de $3,0 \cdot 10^{-3}$ cal mm⁻² pour des systèmes étudiés par la méthode de chute. La vitesse d'enregistrement est de 5 mm par minute.

B - CRYOMETRIE

L'étude de l'équilibre liquide-solide pour des mélanges diagonaux réciproques de sels fondus a été faite par cryométrie. Parmi les différentes méthodes possibles de mesure de la température de solidification commençante, nous avons choisi la méthode cinétique ⁽¹¹⁾ ; elle permet de suivre le refroidissement du mélange étudié et ce, à diverses concentrations ; de plus elle élimine presque totalement le phénomène de surfusion.

I - APPAREILLAGE.

Il se compose essentiellement d'un four et d'une cellule cryométrique avec les accessoires de mesure de température et de régulation.

Le four et la cellule.

Le four est constitué d'un tube en alumine de 70 mm de diamètre et de 300 mm de hauteur, autour duquel est enroulé un fil de "Kanthal" de 1 mm de diamètre. La résistance du four est de l'ordre d'une quinzaine d'ohms. Le tube est placé dans l'axe d'un cylindre de tôle ; l'espace compris entre le tube réfractaire et l'enceinte métallique est rempli d'un isolant spécial ((KAOWOOL)). Des plaques d'amiante isolent également la partie supérieure du four.

La cellule cryométrique (Figure II-8) est constituée par un tube cylindrique de pyrex de 30 mm de diamètre , de 150 mm de hauteur.

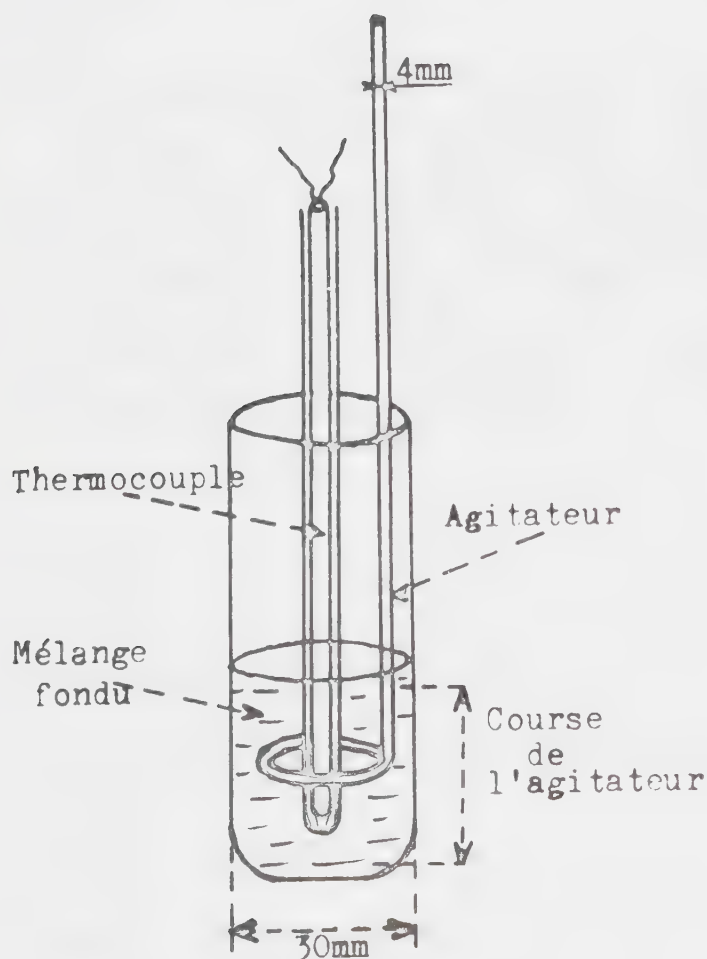


FIGURE II-8

Le support du creuset
solidaire d'une crémail-
lère, permet le dépla-
cement selon l'axe du
four du dispositif cryo-
métrique en "Pyrex".

Le mélange fondu est
agité pendant son refroi-
dissement par un agita-
teur en "Pyrex" ; un mo-
teur lui imprime un mou-
vement de translation
vertical. La vitesse d'a-
gitation est réglable à
l'aide d'un rhéostat.
Cette agitation assure
d'une part, une homogé-
néité de température et

de composition dans la solution ; d'autre part, un contact parfait entre
les cristaux et le liquide.

Enregistrement de la température.

Nous utilisons un enregistreur potentiométrique SEFRAM -
SERVO - TRACE P.E., relié avec un potentiomètre A O I P - P₁₂, sensi-
ble au 10^{-3} mV. La plus grande partie de la force électromotrice délivrée
par le thermocouple de mesure (Pt - Pt, Rh 13 %) est compensée par une

méthode d'opposition à l'aide du potentiomètre P_{12} ; la partie résiduelle inférieure à un millivolt est dirigée vers l'enregistreur. La soudure froide du thermocouple est plongée dans un tube en "Pyrex" contenant 2 à 3 cm³ d'huile, ce qui assure un bon équilibre thermique avec la source froide ; ce tube est lui-même plongé dans un dewar contenant un mélange de glace pure très finement pilée en équilibre avec de l'eau pure. La température de la source froide ainsi constituée peut être considérée comme une température constante. L'autre soudure placée au milieu du bain liquide, est dans un tube en "Pyrex" qui lui assure protection chimique.

L'étalonnage du thermocouple se fait aux points fixes internationaux et par comparaison avec les tables du N.B.S.⁽¹²⁾, la concordance est bonne, nous pouvons donc utiliser ces tables pour effectuer la conversion des f.e.m. en température.

Sur le circuit de détection, pour éviter la création de f.e.m. parasite d'origine thermique, nous avons placé chaque fil dans une gaine isolante en amiante.

Le dispositif d'enregistrement nous permet d'apprécier des variations de l'ordre de 1 μ V., soit environ de 1/10°C sur le domaine de température 200°C - 450°C.

II - MODE OPERATOIRE.

Chaque série de mesures commence par l'enregistrement de la température de fusion du solvant pur ; nous introduisons ensuite 3 ou 4 échantillons successifs du corps dissous dans le solvant pur ; le produit ajouté est sous la forme de pastilles, nous essayons ainsi d'éviter au

maximum les pertes de soluté et nous pensons que les dernières compositions soient encore connues avec la même précision relative que la première. Chaque nouveau mélange étudié est homogénéisé par agitation et chauffage au-dessus de son point de fusion.

La courbe de refroidissement est enregistrée après avoir coupé l'alimentation du four. Dans tous les cas les enregistrements retenus peuvent être assimilés à deux segments de droite de pentes différentes. La température de solidification correspond alors à l'intersection de ces deux pentes⁽¹¹⁾. Cette méthode entraîne donc une imprécision supplémentaire sur la détermination de la température de solidification commençante.

Dans le meilleur des cas, par exemple pour des solutions diluées, la température de solidification commençante est déterminée avec une reproductibilité de $\pm 0,2$ °C. Malgré l'emploi de cette méthode cinétique, certains mélanges présentent encore un phénomène de surfusion d'autant plus important que le refroidissement est rapide. Pour pallier cet inconvénient nous ralentissons la vitesse de refroidissement en maintenant le four sous une faible tension (environ une vingtaine de volts). Malgré ces précautions la reproductibilité de ces mesures est en général de l'ordre $\pm 0,5$ °C ; cette incertitude est due à :

- l'erreur sur la mesure de la f.e.m. (1 μ V soit 0,1 °C)
- l'erreur sur la détermination du point d'intersection des deux droites (0,1 °C). Pour certains mélanges qui présentent le phénomène de surfusion, cette erreur est souvent supérieure à 0,1 °C.
- l'erreur sur les pesées est en général négligeable sauf pour

des produits très hygroscopiques.

Comme l'a fait remarquer LUMSDEN⁽¹³⁾ une incertitude de l'ordre d'un degré sur la détermination de la température du liquide d'un mélange de sels fondus entraîne une incertitude de l'ordre d'une calorie sur le potentiel chimique d'excès du solvant, incertitude qui nous paraît très compatible avec nos résultats d'origine calorimétrique.

C - PURETE DES PRODUITS ET TRAITEMENTS

I - PURETE.

Les sels utilisés ont les puretés suivantes :

a - Le nitrate de potassium * a un titre minimal de 99 %.

Les principales impuretés sont :

- soit anioniques : chlorures, sulfates, iodates, phosphates et nitrites (taux inférieurs à 0,001 %)

- soit cationiques, tel que le plomb, le fer, le calcium, le sodium (taux inférieurs à 0,02 %).

b - Le nitrate de sodium * a un titre minimal de 99 %. On y trouve des chlorures, sulfates, nitrites, phosphates, iodates (taux inférieurs à 0,001 %) et du plomb, du fer, du calcium, du potassium et de l'ammonium (taux inférieurs à 0,005 %).

c - Le nitrate de lithium. *** Les principales impuretés présentes dans ce produit ont un taux inférieur à 0,01 %. Ce sont : l'eau, l'acide nitrique, le carbonate de lithium, les ions chlorure, sulfate, plomb, fer, ammonium, calcium, magnésium, et baryum.

d - Le bromure de sodium ** contient à des taux inférieurs à $5 \cdot 10^{-4}$ % les éléments suivants : Pb, Cu, Co, Ni, Zn, Fe, Al, Mn, Tl, Ba, Sr, Ca, Mg, K, Li.

e - Dans le bromure de potassium ** les éléments présents sont : Pb, Cu, Co, Ni, Zn, Fe, Al, Mn, Tl, Ba, Sr, Ca, Mg, Na. Le pourcentage le plus élevé étant celui du sodium soit $5 \cdot 10^{-4} \%$.

f - Le bromure de lithium ** est un produit hydraté : $\text{LiBr} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec $1 < x < 2$. Les impuretés présentes dans ce produit sont les suivantes : le plomb, le cuivre, le cobalt, le nickel, le fer, l'aluminium, le magnésium, le manganèse, le zinc, le thallium, le potassium, le baryum, le calcium, le strontium et le sodium (taux inférieurs à 0,01 % pour le sodium et le potassium et à 0,0005 % pour les autres) .

g - L'hydroxyde de sodium * a un titre minimal de 99 %. Les principales impuretés sont :

- d'une part des carbonates, des chlorures, des sulfates, des phosphates, des silicates

- d'autre part du plomb, du cuivre, du nickel, du fer, du zinc, du cadmium, du thallium, du manganèse, du calcium et du cobalt. (Taux inférieurs à 0,0005 %).

h - L'hydroxyde de potassium * a un titre minimal de 85 %. On y retrouve les mêmes impuretés que dans l'hydroxyde de sodium (taux inférieurs à 0,002 % pour les silicates et le sodium et à 0,0005 % pour les autres).

II - TRAITEMENT.

Avant utilisation, les bromures de sodium et de potassium, les nitrates de sodium et de potassium sont séchés à l'étuve (150 °C)

pendant 24 heures. Le bromure et le nitrate de lithium sont déshydratés sous vide par chauffage progressif pendant plusieurs heures.

Pour préparer des échantillons anhydres d'hydroxydes, nous avons employé un montage schématisé sur la figure II-9. Le creuset C en argent contenant le produit à déshydrater, est placé dans une seringue aveugle S. Avant d'introduire le montage dans le four, nous y faisons

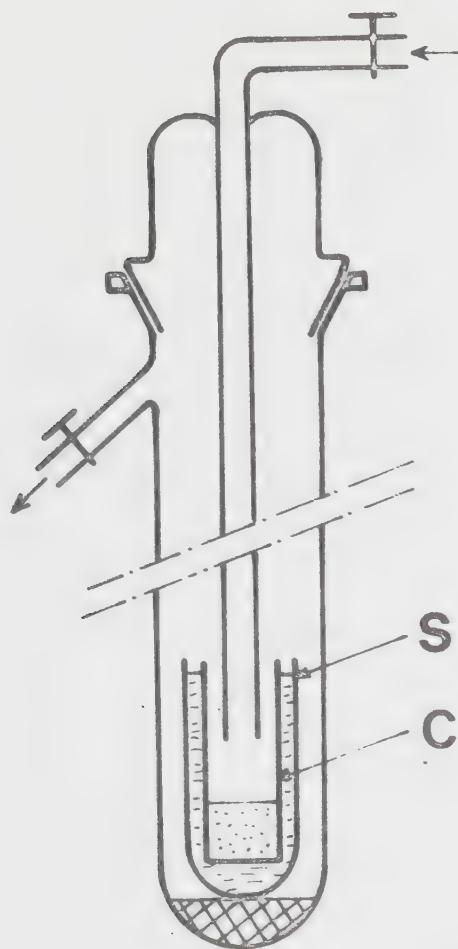


FIGURE II-9

passer un courant d'argon assez fort pendant un quart d'heure. Pendant toute la durée du chauffage, un courant de même nature mais plus faible est maintenu dans le montage afin d'éviter l'action de l'oxygène de l'air⁽¹⁴⁾ sur l'hydroxyde de potassium à haute température. Nous élevons la température du four d'une manière assez lente jusqu'à 350 °C pour l'hydroxyde de sodium et à 450 °C pour l'hydroxyde de potassium.

Lors du refroidissement vers la température de 150 °C, nous fermons la seringue S à l'aide de son piston P ; l'échantillon ainsi déshydraté peut ainsi refroidir sans absorber de vapeur d'eau ou de CO₂. La préparation des échantillons est journalière.

§

§

§

* Produits Merck pour analyse.

** Produits Merck "Suprapur".

*** Produits carlo Erba.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux relatifs à l'étude thermodynamique de trois systèmes réciproques, Li^+ , $\text{K}^+ // \text{NO}_3^-$, Br^- , Na^+ , $\text{K}^+ // \text{NO}_3^-$, Br^- et Na^+ , $\text{K}^+ // \text{OH}^-$, NO_3^- .

Ces systèmes ont été choisis car ils comportent trois ions identiques et un cation différent pour les deux premiers, trois ions identiques et un anion différent pour les deux derniers.

Nous avons montré au chapitre premier de ce mémoire comment il est possible d'estimer les grandeurs thermodynamiques d'un mélange réciproque à partir de quatre termes binaires, d'un terme d'échange, et éventuellement d'un terme supplémentaire imputable à une répartition non aléatoire. Cette estimation des grandeurs thermodynamiques permet la comparaison avec les valeurs expérimentales et par conséquent un contrôle de la validité du modèle utilisé pour l'estimation.

Ces considérations théoriques ont guidé notre étude expérimentale : pour chaque système réciproque elle comporte tout d'abord celle des quatre mélanges binaires à ion commun limitrophes, puis celle des deux diagonales.

Pour chaque système étudié, les mesures calorimétriques ont été réalisées sur les domaines de concentration les plus larges - domaines de concentrations compatibles avec la stabilité thermique des sels en présence. A partir des résultats obtenus pour des solutions très diluées, nous avons déterminé les valeurs limites des enthalpies molaires partielles ; ces dernières présentent un intérêt particulier, puisqu'au moyen du modèle en " ions

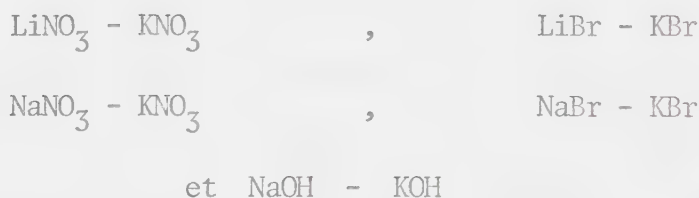
entourés" ⁽¹⁾ elles permettent d'estimer l'enthalpie molaire intégrale de mélange à toutes concentrations.

Pour les systèmes réciproques diphasés liquide-solide à la température expérimentale, les résultats calorimétriques présentent généralement une dispersion anormale au voisinage de la limite de phase ; de ce fait, nous avons été amenés à préciser par cryométrie les limites d'existence des phases en présence.

Les systèmes étudiés par microcalorimétrie sont de deux types :

- les systèmes binaires

à anion commun :



à cation commun :



- les systèmes diagonaux réciproques :



- ETUDE CALORIMETRIQUE -

A - SYSTEMES BINAIRES A ION COMMUN

I - SYSTEME NITRATE DE LITHIUM - NITRATE DE POTASSIUM.

Pour le système nitrate de lithium-nitrate de potassium, nous avons déterminé les enthalpies à dilution infinie d'une part et en solutions concentrées d'autre part. La méthode expérimentale choisie est celle du bris d'ampoule qui est préférable à la méthode de chute classique (voir chapitre II).

A la température expérimentale (623 K), les mélanges obtenus sont liquides à toutes concentrations⁽²⁾.

Tous les essais entrepris à plus de 650 K pour étudier l'influence de la température sur l'enthalpie de mélange se sont révélés infructueux, le nitrate de lithium se décomposant très rapidement.

- Solutions diluées

Nous avons étudié tout d'abord des solutions très diluées en nitrate de lithium $0,008 < X_{\text{LiNO}_3} < 0,014$.

Le tableau III-1 rend compte des résultats obtenus pour l'enthalpie partielle du nitrate de lithium ΔH_{LiNO_3} , en kcal mol^{-1} , en fonction de la fraction molaire X_{LiNO_3} en nitrate de lithium.

TABLEAU III - 1

N°	Nombre de moles de $\text{LiNO}_3 \cdot 10^3$	x_{LiNO_3}	$-\left[\Delta\bar{H}^\infty(\text{LiNO}_3)\right]_{(\text{KNO}_3)}$ kcal mol^{-1}
1	1,114	0,0083	2,16
2	1,313	0,0089	1,97
3	1,244	0,0096	2,07
4	1,500	0,0099	2,06
5	1,492	0,0101	2,03
6	1,435	0,0101	2,08
7	1,433	0,0102	2,12
8	1,388	0,0105	2,03
9	1,575	0,0118	2,11
10	1,799	0,0128	1,94
11	1,730	0,0137	2,05

Ces onze mesures indépendantes conduisent par extrapolation, comme le montre la figure III-1, à la valeur de l'enthalpie partielle à dilution infinie :

$$\left[\Delta\bar{H}^\infty(\text{LiNO}_3)\right]_{(\text{KNO}_3)} = -2,05 \pm 0,10 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

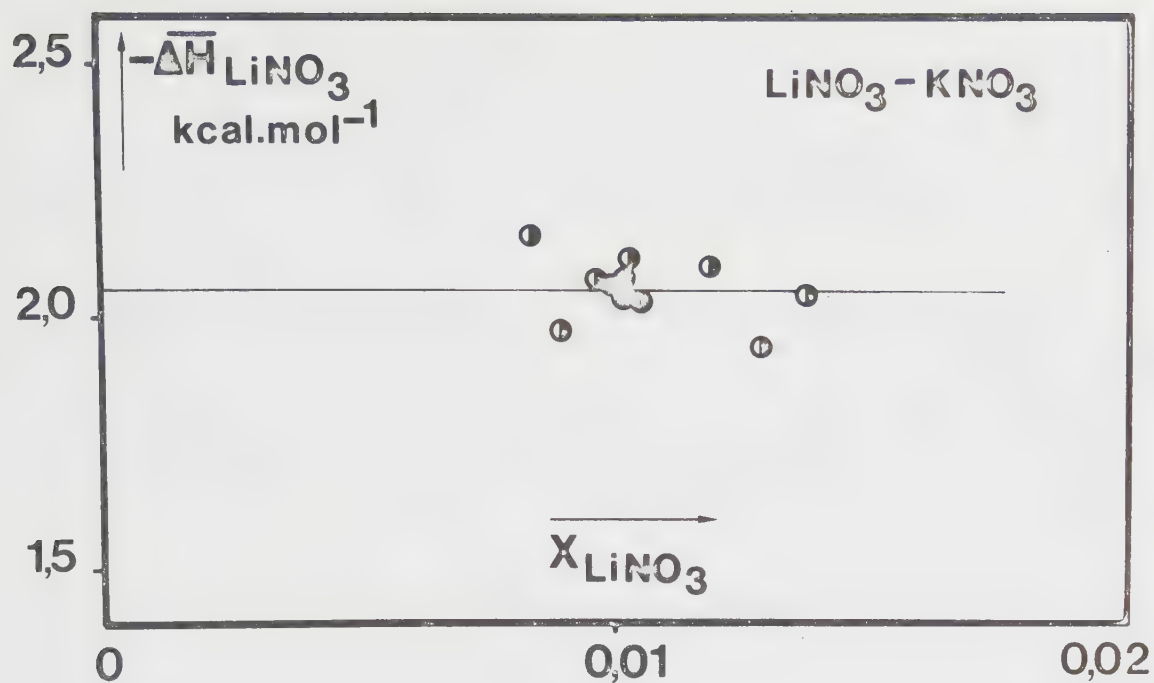


Figure III - 1

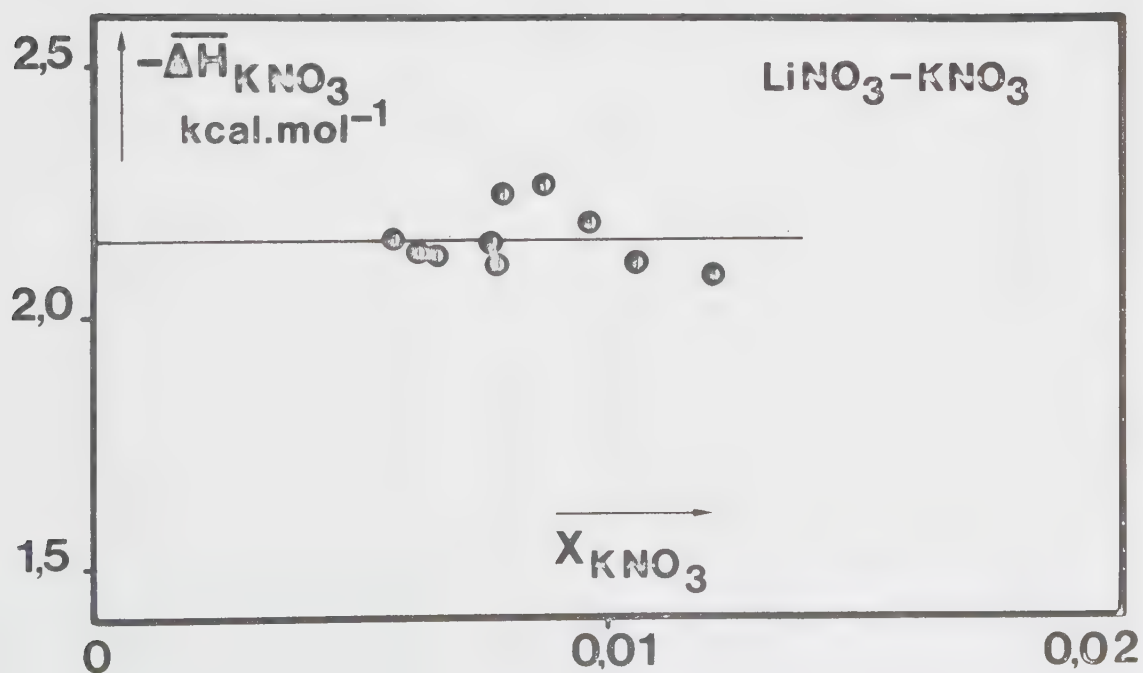


Figure III - 2

De la même façon, nous avons étudié des solutions très diluées en nitrate de potassium. Ces mesures ont été faites sur le domaine de concentrations $0,006 < X_{\text{KNO}_3} < 0,012$, et nos résultats expérimentaux sont rassemblés sur le tableau III-2 et la figure III-2.

Nous trouvons pour l'enthalpie partielle à dilution infinie du nitrate de potassium :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{KNO}_3)}^\infty \right]_{(\text{LiNO}_3)} = - 2,15 \pm 0,10 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

TABEAU III - 2

N°	Nombre de moles de $\text{KNO}_3 \cdot 10^3$	X_{KNO_3}	$-\left[\Delta \bar{H}_{(\text{KNO}_3)} \right]_{(\text{LiNO}_3)}$ kcal.mol^{-1}
1	0,980	0,0058	2,15
2	1,134	0,0063	2,13
3	1,045	0,0067	2,12
4	1,448	0,0077	2,15
5	1,334	0,0078	2,10
6	1,600	0,0079	2,24
7	1,527	0,0087	2,26
8	1,615	0,0093	2,13
9	1,514	0,0096	2,20
10	1,490	0,0105	2,11
11	1,260	0,0120	2,08

- Solutions concentrées.

Nous avons mesuré l'enthalpie de mélange ΔH , (en kcal mol⁻¹), en fonction de la concentration X_{LiNO_3} en nitrate de lithium ; les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-3 et sur la figure III-3, sur ce dernier schéma la courbe en trait continu est celle proposée par Kleppa⁽³⁾ : nous constatons que nos résultats diffèrent des siens. Toutefois ils sont compatibles avec les valeurs calculées à partir de nos déterminations enthalpiques en solutions très diluées : nous discuterons de ceci plus loin.

TABEAU III - 3

N°	Nombre de moles de LiNO ₃ . 10 ³	X_{LiNO_3}	- ΔH kcal. mol ⁻¹
1	1,532	0,014	0,03
2	1,327	0,094	0,165
3	1,735	0,215	0,35
4	1,750	0,219	0,35
5	1,800	0,362	0,505
6	1,905	0,370	0,495
7	2,147	0,445	0,50
8	2,764	0,495	0,50
9	1,859	0,500	0,52
10	1 888	0,510	0,51
11	1,993	0,545	0,50
12	1,980	0,543	0,52
13	1,900	0,590	0,51
14	1,850	0,635	0,48
15	1,765	0,716	0,42
16	1,850	0,880	0,20
17	1,450	0,957	0,07
18	1,350	0,988	0,025

- Discussion.

Les résultats obtenus pour les enthalpies partielles limites montrent que les propriétés thermodynamiques des solutions de nitrate de lithium et de nitrate de potassium ne peuvent être interprétées à l'aide de modèles simples de solutions, tels que par exemple celui des solutions régulières de Hildebrand ⁽⁴⁾ ou du modèle quasi-chimique de Guggenheim ⁽⁵⁾.

Le modèle statistique en " ions entourés ^(1,7) qui a été développé pour des solutions binaires de sels fondus, permet une interprétation satisfaisante dans le cas de ce système.

Dans un premier stade, la configuration moyenne de la solution est supposée indépendante de son énergie potentielle ce qui revient à supposer que les ions sont répartis au hasard sur leurs sites respectifs et conformément à l'hypothèse de Temkin ⁽⁸⁾; les grandeurs thermodynamiques de mélange sont alors données sous forme analytique et apparaissent comme fonction dissymétrique des fractions molaires des constituants ; l'enthalpie de mélange par exemple, ΔH s'écrit :

$$\Delta H = X_{\text{LiNO}_3} X_{\text{KNO}_3} \left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{\text{LiNO}_3} + (\Delta \bar{H}^{\infty}_{\text{KNO}_3} - \Delta \bar{H}^{\infty}_{\text{LiNO}_3}) X_{\text{LiNO}_3} \right]$$

Les valeurs d'enthalpie de mélange que nous calculons en utilisant les deux enthalpies partielles limites précédentes sont en parfait accord avec nos déterminations expérimentales d'enthalpie intégrale de mélange, (Fig.III-3).

Il est possible, dans un second stade, de tenir compte d'un effet d'ordre à courte distance ; dans ce cas, les grandeurs thermodynamiques ne sont pas données sous forme analytique mais sont atteintes à l'aide d'un traitement numérique ⁽¹⁴⁾.

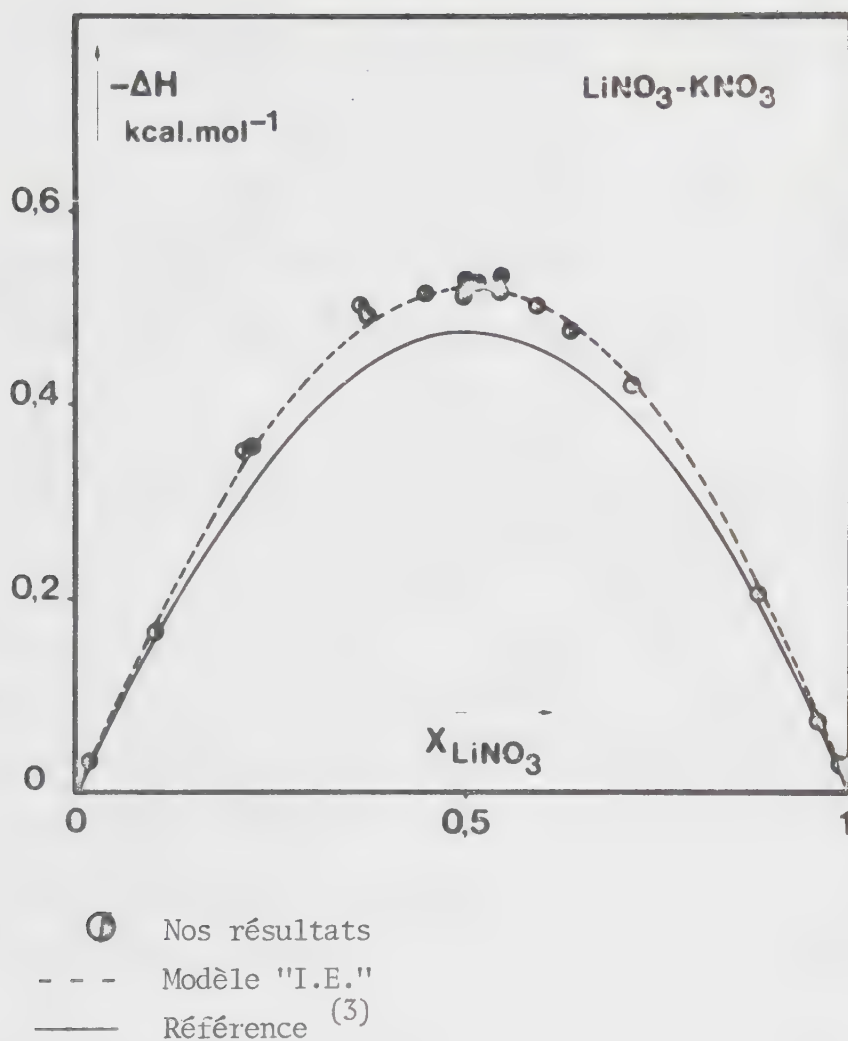


Figure III-3

D'autre part, nous avons essayé de relier nos résultats calorimétriques aux potentiels chimiques d'excès déduits de l'étude cryométrique relative à ce même système (2,6,9 - 12). Les résultats les plus récents (2)(6) sont cohérents, pour donner plus de validité à notre comparaison les potentiels chimiques d'excès non isothermes obtenus par VALLET⁽⁶⁾ aux températures de la courbe du liquidus ont été ramenés à 623 K, température de nos déterminations

calorimétriques, à l'aide de la formule suivante :

$$\mu_i^{XS}(623\text{ K}) = \mu_i^{XS}(\text{liquidus}) \frac{623}{T_{\text{liquidus}}} + \Delta\bar{H}_i \frac{T_{\text{liquidus}} - 623}{T_{\text{liquidus}}}$$

dans laquelle μ_i^{XS} et $\Delta\bar{H}_i$ sont respectivement le potentiel chimique d'excès et l'enthalpie partielle du constituant i ; cette dernière grandeur est obtenue par dérivation de l'expression donnée précédemment pour l'enthalpie de mélange ΔH .

Les valeurs des potentiels chimiques isotherme et non isotherme diffèrent d'environ 6 % pour la branche riche en LiNO_3 ($0,474 < X_{\text{LiNO}_3} < 1$), 1 % sur l'autre branche ($0,588 < X_{\text{KNO}_3} < 1$). La courbe, en trait continu sur la figure III-4 représente les variations du potentiel chimique d'excès de LiNO_3 ainsi calculé en fonction du carré de la fraction molaire du soluté $X_{\text{KNO}_3}^2$. Sur la même figure, la courbe en pointillés montre les variations de l'enthalpie molaire partielle du même constituant : l'écart entre ces deux courbes n'est pas négligeable et peut être dû à un terme entropique d'excès.

De la même manière, pour la branche riche en KNO_3 , nous avons comparé les enthalpies partielles aux potentiels chimiques d'excès du solvant ramenés à la température de 623 K (figure III-5) ; sur ce domaine de concentration l'écart entre ces deux grandeurs est faible.

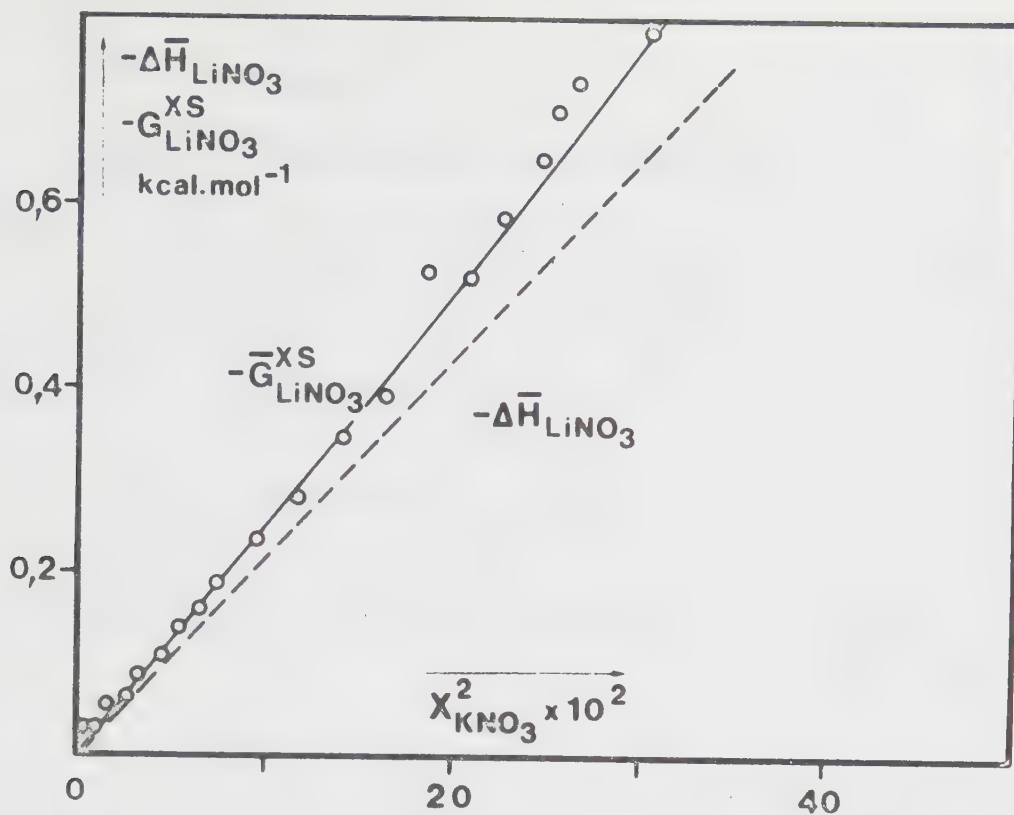


Figure III-4

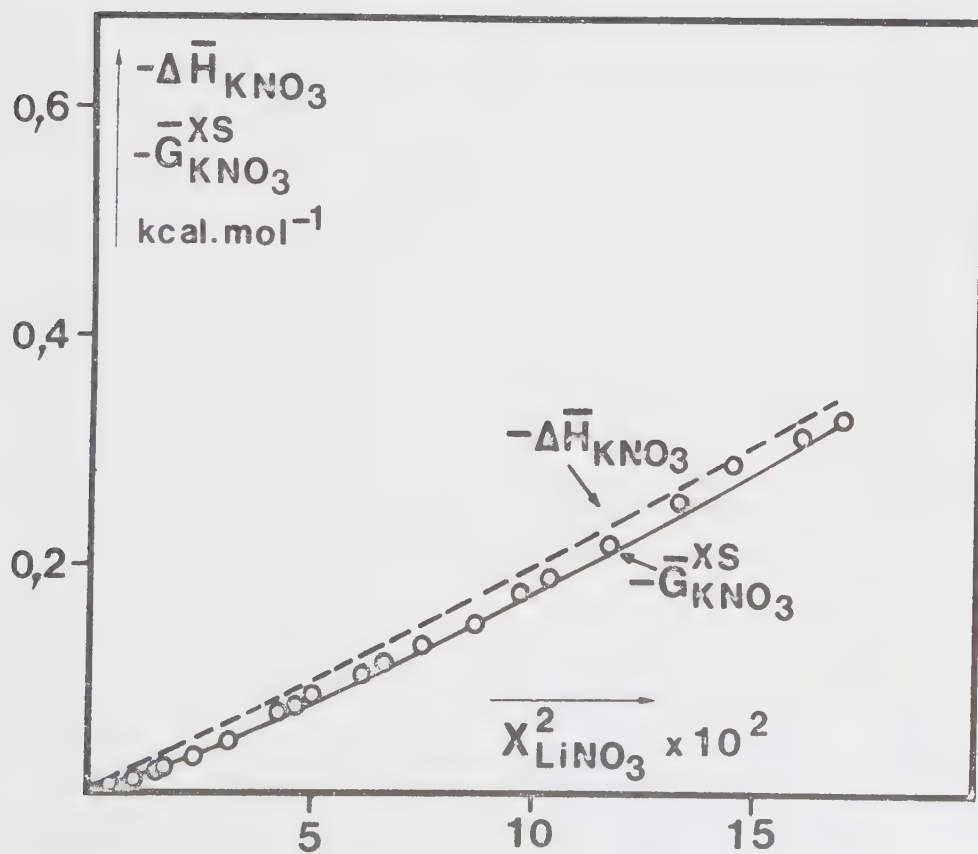


Figure III-5

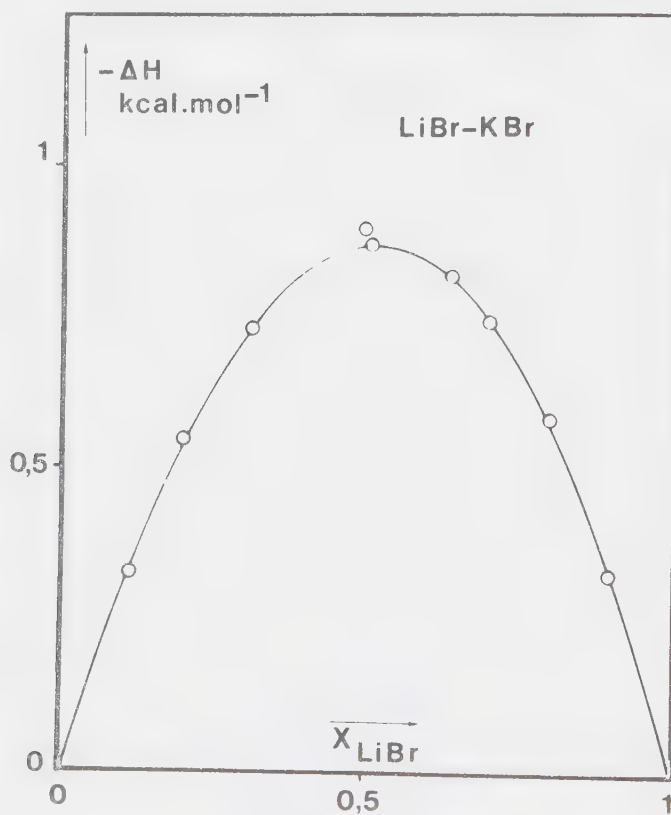
II - SYSTEME BROMURE DE LITHIUM - BROMURE DE POTASSIUM.

Ce système a été étudié par HERSH et KLEPPA ⁽¹³⁾ à 1018 K.

Ces auteurs représentent leurs résultats de l'enthalpie de mélange au moyen de l'expression :

$$\Delta H = X_{\text{LiBr}} X_{\text{KBr}} (- 3,16 - 0,42 X_{\text{LiBr}} - 0,47 X_{\text{LiBr}} X_{\text{KBr}})$$

GAUNE-ESCARD ⁽¹⁴⁾ a montré que le modèle en " ions entourés " permet une représentation tout aussi satisfaisante de ces résultats en ne faisant intervenir que deux paramètres d'interaction et avec une hypothèse d'ordre à courte distance (Figure III-6).



— Modèle " I.E. "

○ Référence ⁽¹³⁾

FIGURE III-6

III - SYSTEME NITRATE DE POTASSIUM - NITRATE DE SODIUM.

Pour le système nitrate de potassium - nitrate de sodium, nous avons déterminé les enthalpies à dilution infinie à 723 K en utilisant la méthode du bris d'ampoule (voir chapitre II).

A cette température, les deux sels sont liquides :

$$T_{\text{fus}}(\text{NaNO}_3) = 579 \text{ K}^{(15)}, T_{\text{fus}}(\text{KNO}_3) = 607 \text{ K}^{(2)}$$

Solutions diluées.

L'enthalpie à dilution infinie du nitrate de potassium dans le nitrate de sodium est obtenue à partir des neuf mesures indépendantes dont les résultats sont reportés dans le tableau III-4

N°	Nombre de moles de $\text{KNO}_3 \times 10^3$	x_{KNO_3}	$-\left[\Delta\bar{H}(\text{KNO}_3)\right]_{(\text{NaNO}_3)}$ kcal.mol^{-1}
1	1,541	0,0093	0,53
2	1,937	0,0134	0,53
3	2,208	0,0137	0,49
4	1,763	0,0145	0,47
5	2,705	0,0199	0,46
6	2,355	0,0206	0,50
7	2,870	0,0216	0,45
8	2,751	0,0241	0,50
9	3,467	0,0304	0,49

Avec un microcalorimètre CALVET, il ne nous semble pas possible d'obtenir, pour ce système, des enthalpies molaires partielles à des fractions molaires en KNO_3 inférieures à 0,01 ; en effet, pour abaisser cette valeur, il faudrait soit augmenter la quantité de solvant (NaNO_3) soit diminuer la quantité de soluté ajouté (KNO_3). Ceci est difficile car :

- la masse de NaNO_3 employée remplit totalement la cellule calorimétrique : le niveau du nitrate de sodium fondu correspond au niveau supérieur des thermocouples détecteurs.

- si nous diminuons les masses de KNO_3 les erreurs dues aux pesées, à la manipulation, à l'évaluation d'effets thermiques très petits entraînent une dispersion des résultats qui leur enlève toute signification.

La figure III-7 rassemble ces résultats et montre que, par extrapolation, nous obtenons pour l'enthalpie molaire partielle à dilution infinie de KNO_3 dans NaNO_3 :

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KNO}_3)} \right]_{(\text{NaNO}_3)} = - 0,49 \pm 0,03 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Pour déterminer l'enthalpie à dilution infinie du nitrate de sodium dans le nitrate de potassium, nous avons réalisé onze mesures indépendantes sur le domaine, $0,015 < X_{\text{NaNO}_3} < 0,022$. (Tableau III-5 , Figure III-8)

La valeur limite de l'enthalpie partielle de NaNO_3 dans le nitrate de potassium obtenue par extrapolation est :

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{NaNO}_3)} \right]_{(\text{KNO}_3)} = - 0,43 \pm 0,03 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

TABLEAU III-5

N°	Nombre de moles de $\text{NaNO}_3 \times 10^3$	X_{NaNO_3}	$-\left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaNO}_3)} \right]_{(\text{KNO}_3)}$ kcal. mol^{-1}
1	1,750	0,0159	0,39
2	2,149	0,0160	0,40
3	2,211	0,0162	0,47
4	2,546	0,0168	0,45
5	1,986	0,0174	0,42
6	1,825	0,0176	0,42
7	2,389	0,0177	0,47
8	1,983	0,0182	0,43
9	1,796	0,0187	0,46
10	2,552	0,0191	0,41
11	2,179	0,0209	0,41

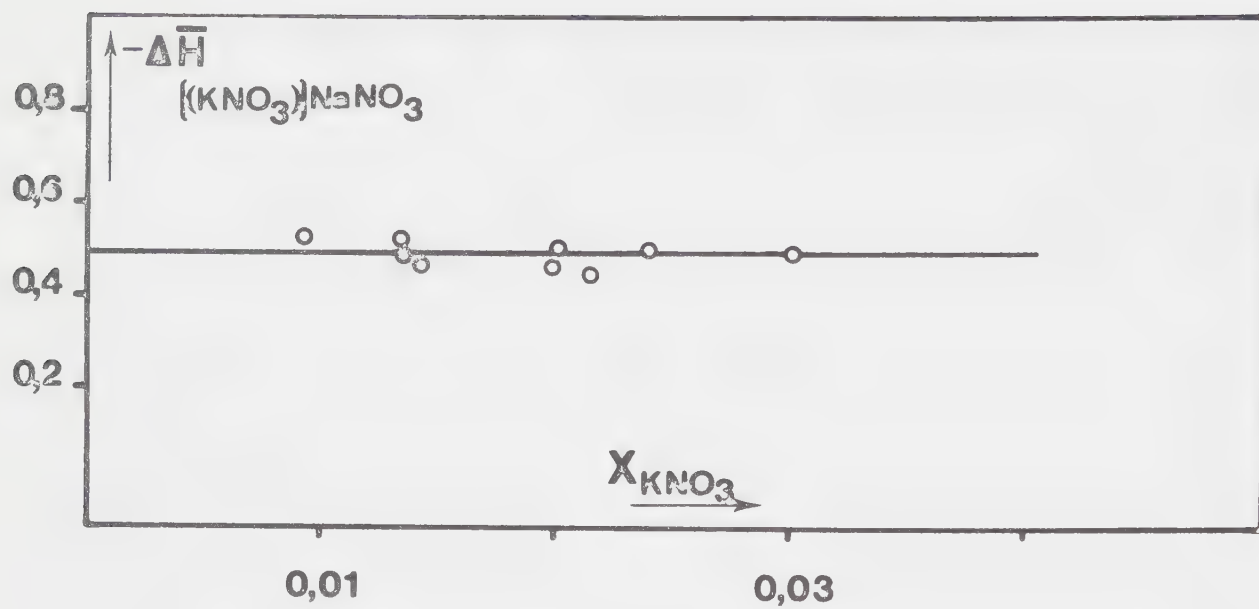


Figure III-7

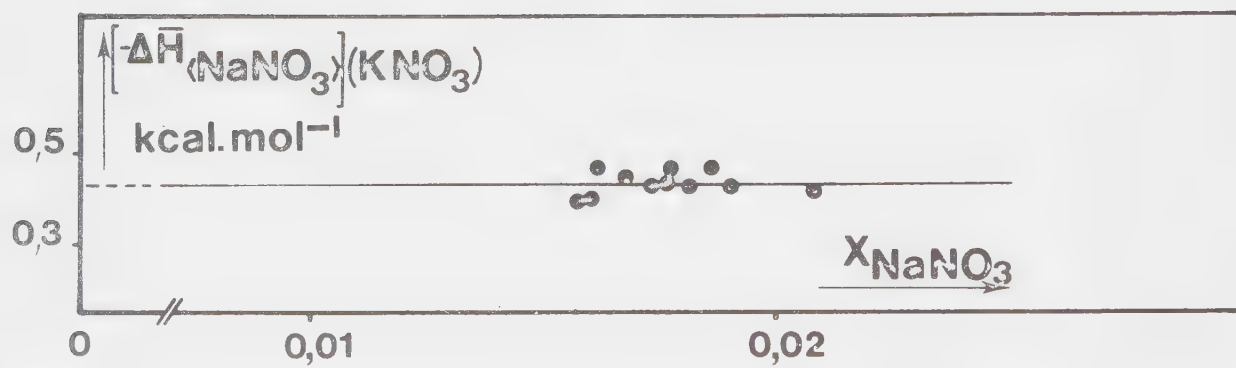


Figure III-8

DISCUSSION.

Pour ce système O.J. KLEPPA⁽³⁾ (16) a déterminé les enthalpies molaires de mélange en solution concentrée

$$(0,07 \leq X_{\text{NaNO}_3} \leq 0,95).$$

Cet auteur a pu obtenir par extrapolation pour les enthalpies limites les valeurs suivantes :

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{NaNO}_3)} \right]_{(\text{KNO}_3)} = -0,408 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KNO}_3)} \right]_{(\text{NaNO}_3)} = -0,476 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

Bien que dépourvues de leur incertitude elles sont en bon accord avec nos résultats expérimentaux et produisent la même dissymétrie ; celle ci est tout à fait conforme aux prévisions de BLANDER⁽¹⁷⁾ qui se basant sur le modèle de FORLAND⁽¹⁹⁾ a montré que pour un système binaire de sels fondus à anion commun, l'enthalpie de dissolution d'une mole du constituant, comportant le cation le plus gros dans une grande quantité du second constituant est plus négative que celle associée à la dissolution du constituant comportant le plus petit cation.

En utilisant la relation (14) établie au chapitre I, l'enthalpie de mélange ΔH de ce système peut se mettre sous la forme

$$\Delta H = X_{\text{NaNO}_3} X_{\text{KNO}_3} (-0,43 - 0,06 X_{\text{NaNO}_3}) \text{ kcal. mol}^{-1}$$

- relation que nous avons utilisée pour le calcul de l'enthalpie

de mélange à toute concentration. La courbe schématisée sur la figure III-9 représente la fonction $\Delta H = f(X_{\text{NaNO}_3})$ ainsi calculée. Nous avons aussi reporté les résultats de KLEPPA^(3,16). L'accord entre valeurs calculées et expérimentales est donc satisfaisant.

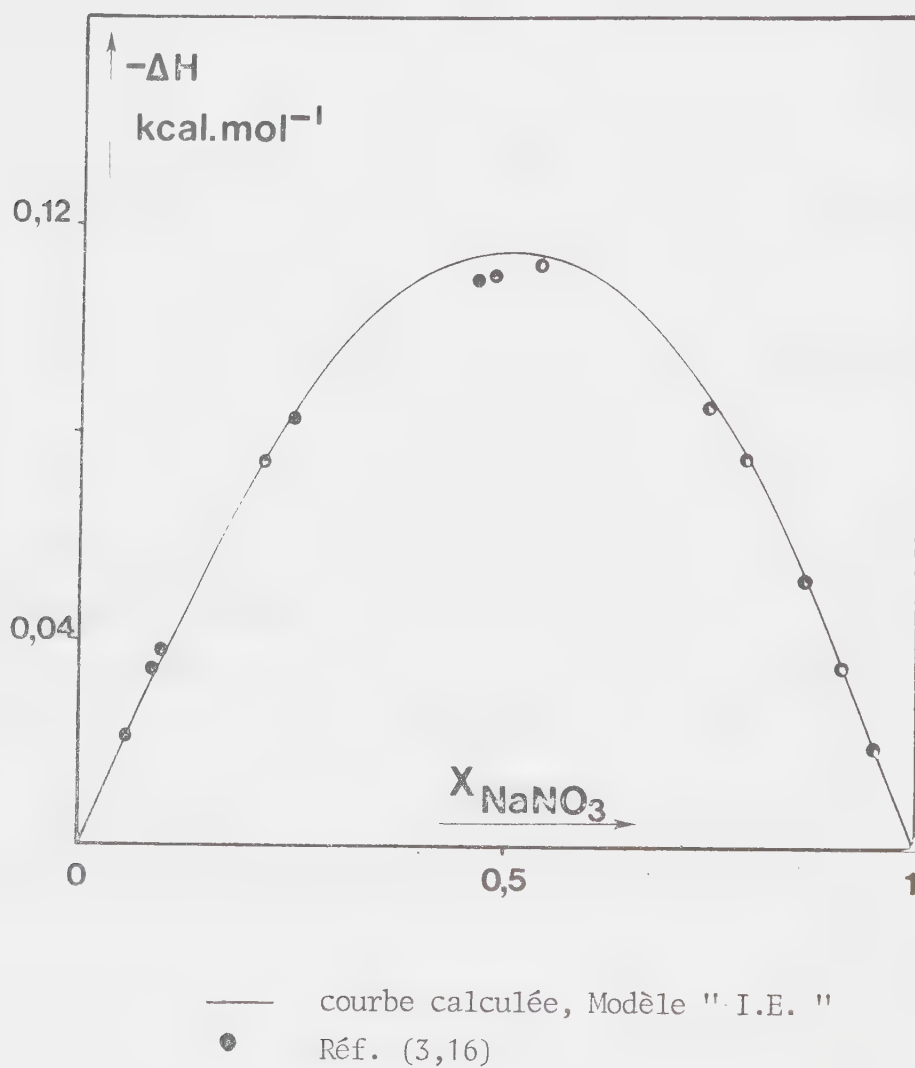


Figure III-9

IV - SYSTEME BROMURE DE SODIUM - BROMURE DE POTASSIUM

Ce système a déjà fait l'objet de plusieurs études microcalorimétriques. Les résultats de HERSH et KLEPPA ^(13,18) à 1043 K et en solutions concentrées peuvent être représentés par la relation :

$$\Delta H = X_{\text{NaBr}} X_{\text{KBr}} (- 0,51 - 0,06 X_{\text{NaBr}}) \text{ kcal mol}^{-1}.$$

A 1091 K, GAUNE-ESCARD ⁽¹⁾ a trouvé à partir des mesures en solutions très diluées pour les enthalpies à dilution infinie :

$$\Delta \bar{H}_{(\text{NaBr})}^{\infty} = - 0,53 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta \bar{H}_{(\text{KBr})}^{\infty} = - 0,56 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

La figure III-10 regroupe les résultats de KLEPPA et ceux calculés à partir de la relation :

$$\Delta H = X_{\text{NaBr}} X_{\text{KBr}} (- 0,53 - 0,03 X_{\text{NaBr}}) \text{ kcal. mol}^{-1}$$

L'accord étant satisfaisant, nous conservons cette relation pour la suite de nos calculs.

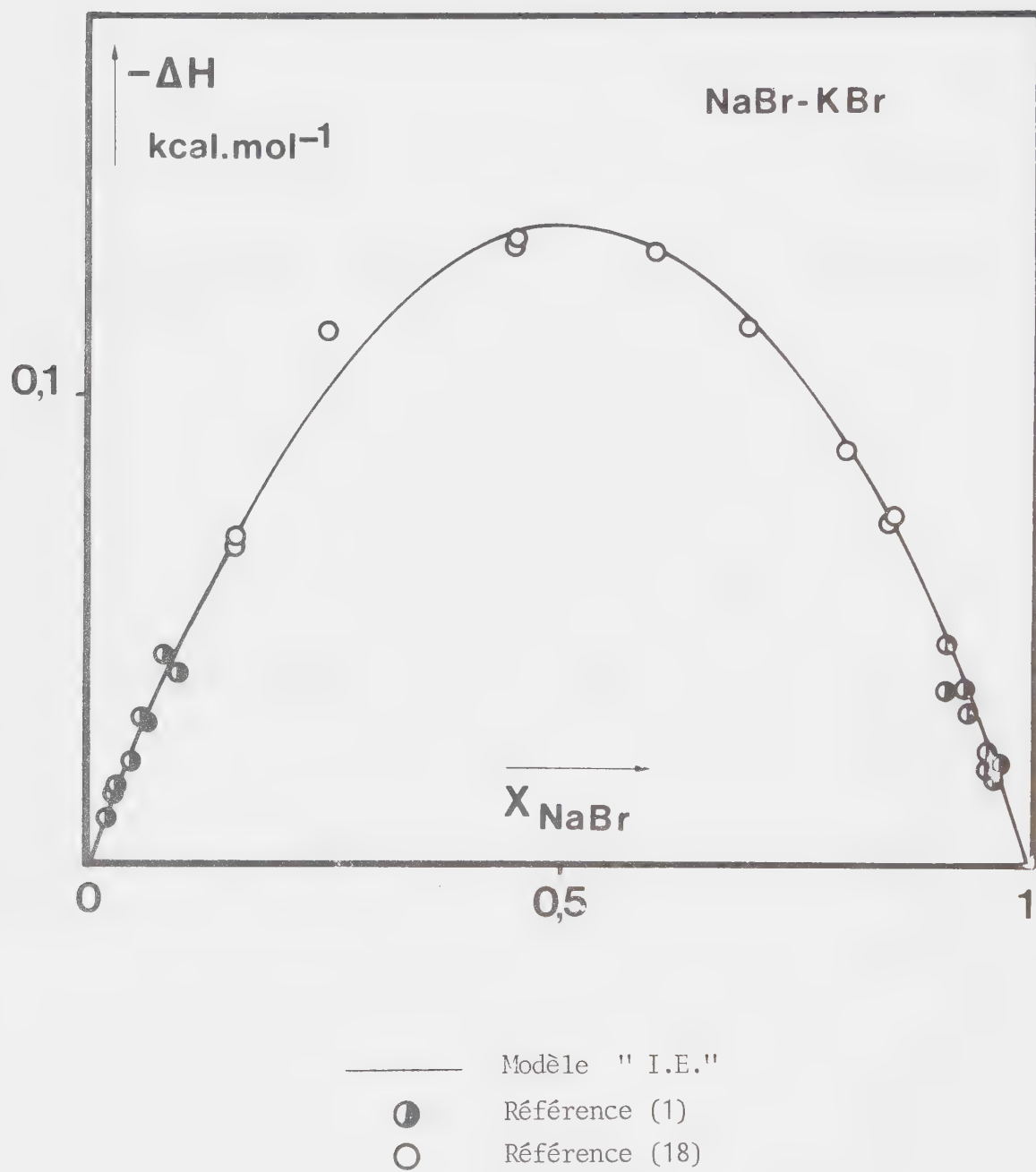


Figure III-10

V - SYSTEME HYDROXYDE DE SODIUM - HYDROXYDE DE POTASSIUM .

L'étude du diagramme de ce système binaire a été réalisée par plusieurs auteurs (20) (38-42) HEVESY (38), NEUMANN (39), BERGMAN (40), et KITROV (42) proposent une ligne de liquidus avec un point minimum alors que RESHETNIKOV (20,41) signale un diagramme simple à point eutectique pour la concentration équimoléculaire . Les zones de solubilité à l'état solide diffèrent grandement d'un auteur à l'autre et sont rendues plus complexes par l'existence du polymorphisme de l'hydroxyde de sodium et de l'hydroxyde de potassium.

Etude calorimétrique.

Pour ce système comme pour tous ceux figurant dans cette étude et comportant un hydroxyde alcalin aucune valeur d'enthalpie de mélange n'est, à notre connaissance, disponible ; ceci s'explique par les difficultés expérimentales (faible thermicité, caractère hygroscopique des produits....)

La méthode expérimentale est celle du creuset suspendu (voir chapitre II) et la température choisie 693 K, température à laquelle les deux constituants du mélange sont liquides.

Pour ce mélange nous avons réalisé des mesures enthalpiques en solution très diluées. Le tableau III-6 et la figure III-11 rassemblent les résultats obtenus pour les enthalpies partielles de KOH dans NaOH.

TABLEAU III-6

N°	Nombre de moles de KOH x 10 ³	X _{KOH}	$-\left[\Delta H_{(KOH)}\right]_{(NaOH)}$ kcal. mol ⁻¹
1	0,750	0,0054	0,51
2	0,864	0,0069	0,64
3	0,854	0,0075	0,58
4	1,018	0,0083	0,65
5	0,904	0,0084	0,55
6	1,336	0,0117	0,54
7	1,423	0,0120	0,59

Par extrapolation nous trouvons :

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(KOH)}\right]_{(NaOH)} = - 0,58 \pm 0,05 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

Pour déterminer l'enthalpie à dilution infinie de NaOH dans KOH, nous avons effectué sept mesures indépendantes sur le domaine de concentration $0,013 < X_{NaOH} < 0,033$ (Tableau III-7, figure III-12).

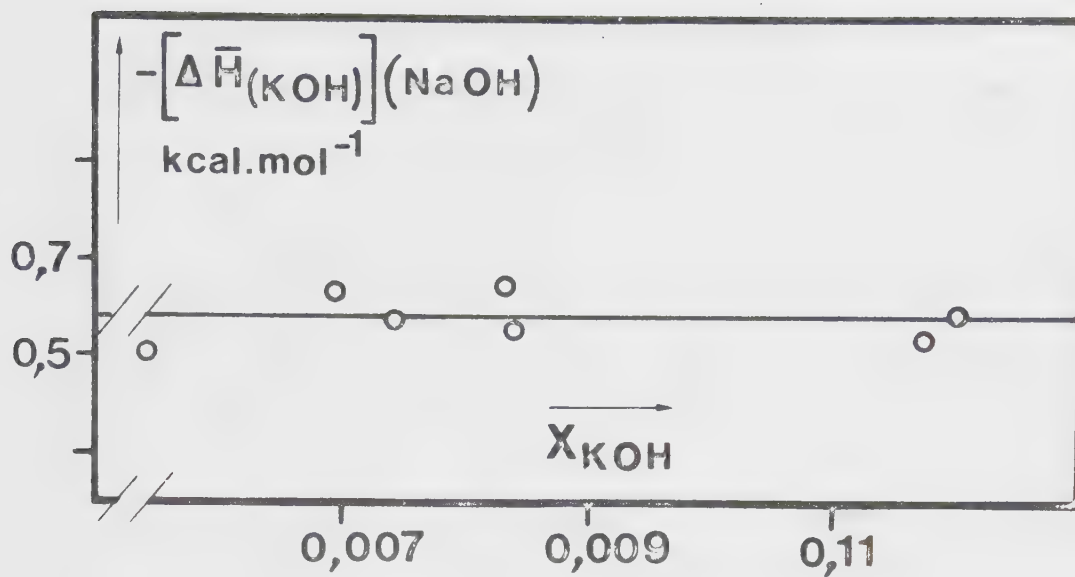


Figure III-11

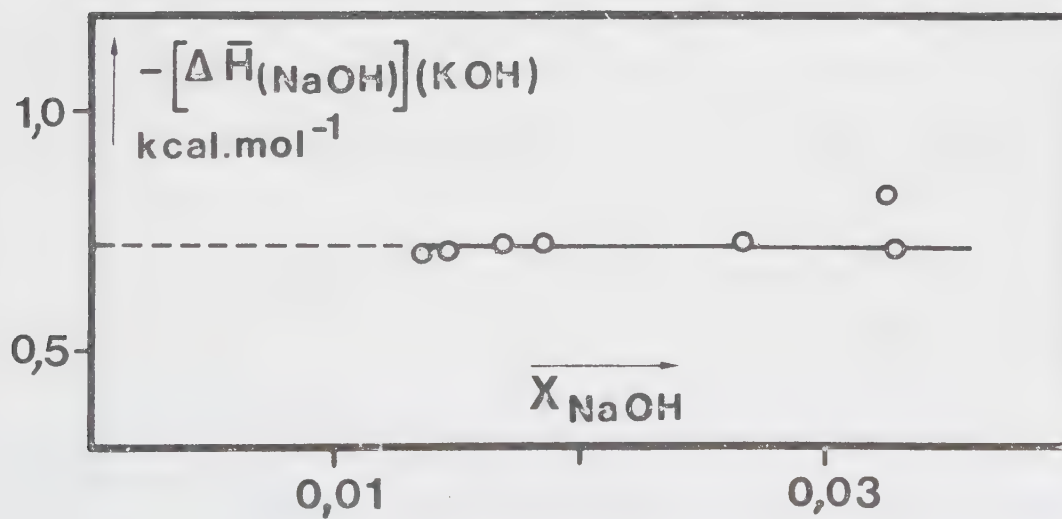


Figure III-12

TABLEAU III - 7

N°	Nombre de moles de NaOH.10 ³	X _{NaOH}	$-\left[\frac{\Delta \bar{H}(\text{NaOH})}{\text{kcal.mol}^{-1}} \right]_{(\text{KOH})}$
1	1,568	0,0131	0,70
2	1,298	0,0146	0,70
3	1,898	0,0169	0,73
4	1,646	0,0185	0,72
5	2,018	0,0267	0,72
6	2,231	0,0322	0,83
7	2,422	0,0329	0,70

La valeur limite de l'enthalpie partielle de l'hydroxyde de sodium dans l'hydroxyde de potassium obtenue par extrapolation est

$$\left[\frac{\Delta \bar{H}^{\infty}(\text{NaOH})}{(\text{KOH})} \right] = - 0,73 \pm 0,04 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Conformément au modèle en " ions entourés " (1,14) nous admettons pour l'enthalpie de mélange ΔH du système étudié la relation :

$$\Delta H = X_{\text{NaOH}} X_{\text{KOH}} \left[\frac{\Delta \bar{H}^{\infty}}{\text{NaOH}} + \left(\frac{\Delta \bar{H}^{\infty}}{\text{KOH}} - \frac{\Delta \bar{H}^{\infty}}{\text{NaOH}} \right) X_{\text{NaOH}} \right]$$

pour la suite de nos calculs.

Evaluation du potentiel chimique d'excès.

Les résultats publiés par les différents auteurs pour le diagramme de phase de ce système ne sont pas cohérents ; la figure III-13 visualise la grande différence entre les divers diagrammes de phase proposés. Dans ces conditions, nous pensons qu'il serait illusoire de déterminer le potentiel chimique d'excès des constituants. Rappelons ici que LUMSDEN⁽²¹⁾ a évalué le potentiel chimique d'excès de NaOH en utilisant les lignes d'équilibre données par RESHETNIKOV⁽²⁰⁾ et qui paraissent à l'heure actuelle les moins imprécises ;

$$\text{Il obtient } \mu_{\text{NaOH}}^{\text{XS}} = -0,3 \, x_{\text{KOH}}^2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

valeur très différente de celle que l'on aurait pu prévoir à partir de nos résultats calorimétriques

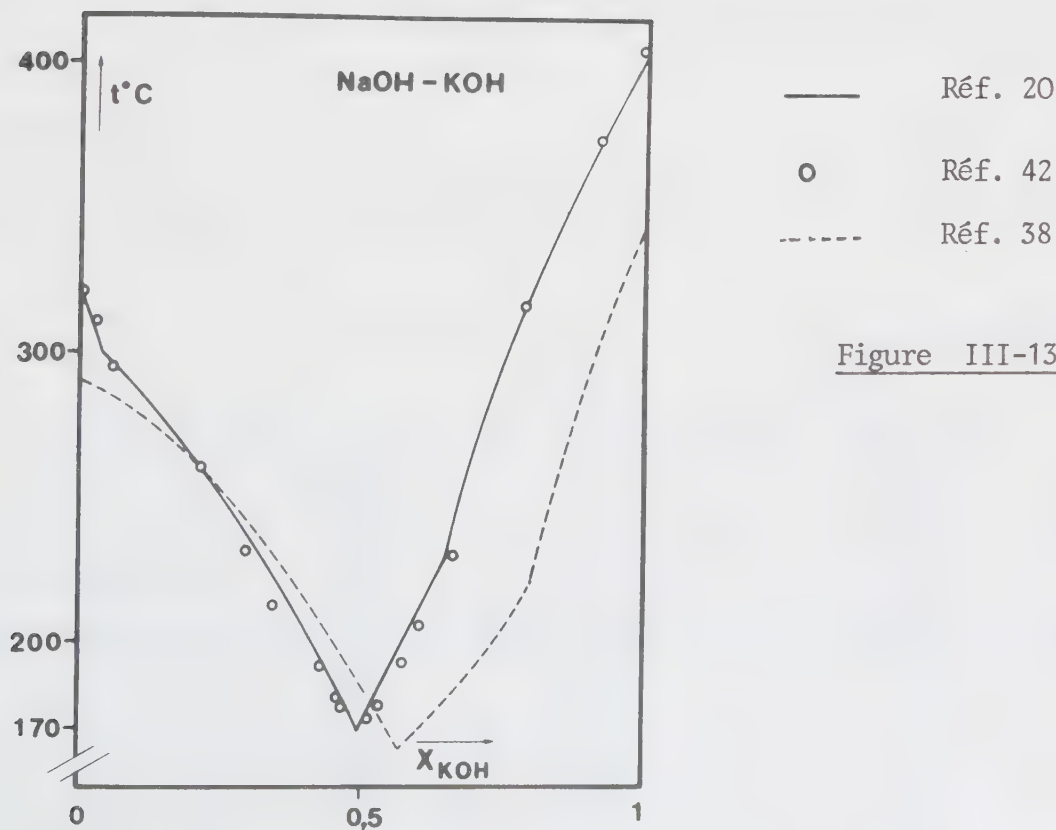


Figure III-13

VI - SYSTEME NITRATE DE SODIUM - HYDROXYDE DE SODIUM.

Ce système est un mélange anionique comportant trois ions (NO_3^- , OH^- et Na^+) de charge symétrique.

Le diagramme de phases de ce mélange binaire a été déterminé par MAXIMENKO⁽⁴³⁾, JANECKE⁽⁴⁴⁾ MOLES⁽²³⁾, DIOGENOV⁽⁴⁵⁾, BERGMAN⁽²⁴⁾.

Il semble certain aujourd'hui que ce diagramme présente deux composés définis (2NaOH , NaNO_3) et (NaOH , NaNO_3) dont les points de fusion sont très voisins (272°C et $271,5^\circ\text{C}$ déterminés par BERGMAN) et trois points eutectiques (258°C pour $X_{\text{NaNO}_3} = 0,19$, 266°C pour $X_{\text{NaNO}_3} = 0,415$ et 246°C pour $X_{\text{NaNO}_3} = 0,72$).

Pour les extrémités les lignes des liquidus ne diffèrent pas sensiblement d'un auteur à l'autre ; par contre, les lignes de solidus n'apparaissent pas dans le travail publié par BERGMAN.

Au simple examen de ce diagramme d'équilibre, il apparaît donc que les enthalpies de formation de ces mélanges liquides seront négatives.

- ETUDE CALORIMETRIQUE.

Nous avons, pour ce système, effectué des mesures microcalorimétriques en solutions diluées et puis en solutions concentrées en employant deux méthodes différentes : celle de la chute et celle du creuset suspendu : la température expérimentale est 693 K , température à laquelle les deux cons-

tituants du mélange sont liquides.

$$T_{\text{fus.}} (\text{NaNO}_3) = 579 \text{ K.}^{(15)}$$

$$T_{\text{fus.}} (\text{NaOH}) = 593 \text{ K.}^{(22)}$$

Sur tout le domaine de concentration, les mélanges sont donc monophasés liquides.

- Solutions diluées.

En solutions diluées, nous avons déterminé la valeur limite de l'enthalpie partielle du nitrate de sodium dans l'hydroxyde de sodium et de l'hydroxyde de sodium dans le nitrate de sodium.

La méthode de chute d'abord utilisée nous conduit à la valeur de $15,46 \pm 0,08 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour l'enthalpie partielle à dilution infinie du nitrate de sodium solide dans l'hydroxyde de sodium liquide. Tous nos résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau III - 8 et sur la figure III-14.

TABLEAU III-8

N°	Nombre de moles de $\text{NaNO}_3 \times 10^3$	X_{NaNO_3}	$\left[\Delta \bar{H}_{<\text{NaNO}_3>} \right]_{-1} (\text{NaOH})$ kcal.mol^{-1}
1	0,748	0,0058	15,53
2	0,611	0,0067	15,70
3	1,770	0,0136	15,41
4	1,756	0,0190	15,46
5	3,408	0,0258	15,55
6	2,919	0,0312	15,32
7	5,064	0,0378	15,50
8	4,109	0,0434	15,21
9	6,722	0,0496	15,55
10	8,301	0,0606	15,60
11	5,849	0,0606	15,55
12	9,873	0,0712	15,65

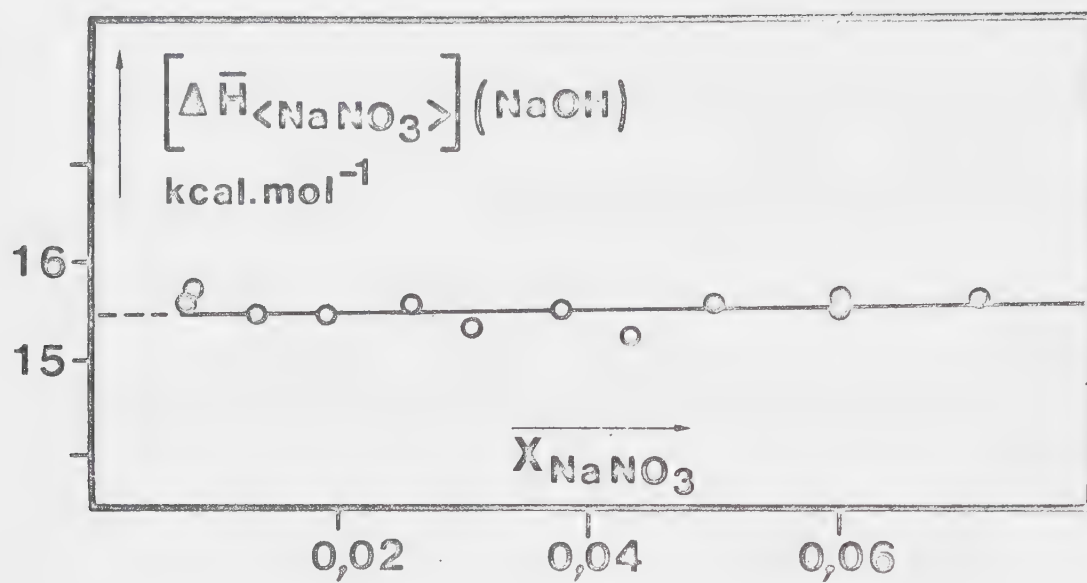


Figure III-14

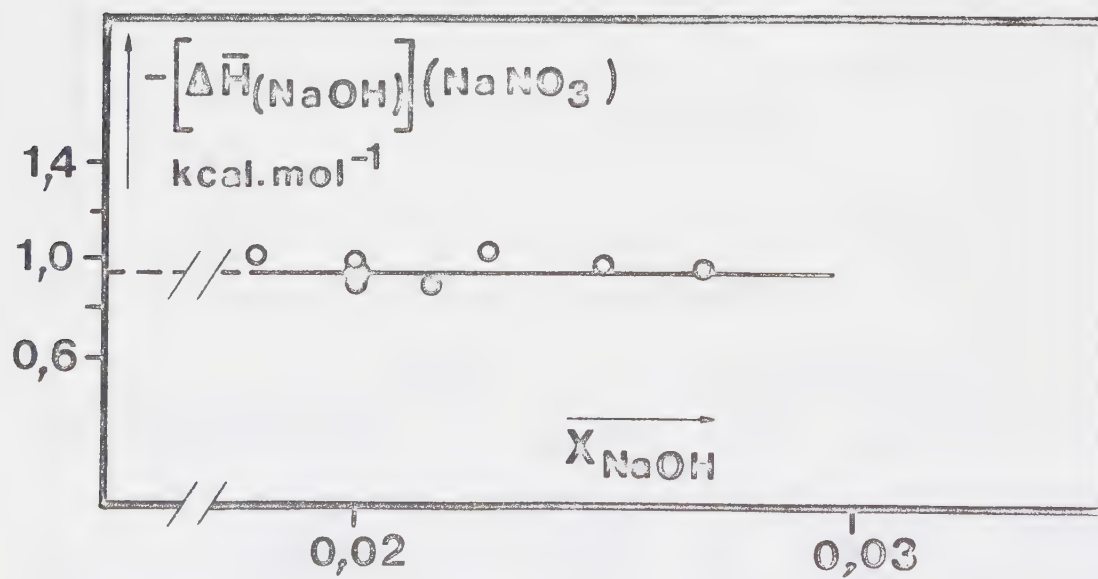


Figure III-15

A l'aide des résultats figurant dans le tableau du chapitre II, il est possible de référer ce résultat à l'état liquide, soit :

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty} (\text{NaNO}_3) \right] (\text{NaOH}) = - 1,13 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

Cette variation d'enthalpie étant la différence de deux grands nombres il est difficile de lui attribuer un domaine d'incertitude. Aussi, avons-nous préféré redéterminer cette enthalpie limite par la méthode du creuset suspendu. Ces résultats sont indiqués dans le tableau III-9. Nous en déduisons :

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty} (\text{NaNO}_3) \right] (\text{NaOH}) = - 1,17 \pm 0,07 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

Cette nouvelle valeur de l'enthalpie partielle avec son incertitude confirme donc la valeur donnée précédemment (- 1,13 kcal.mol⁻¹).

TABLEAU III-9

N°	Nombre de moles de $\text{NaNO}_3 \times 10^3$	x_{NaNO_3}	$-\left[\Delta \bar{H} (\text{NaNO}_3) \right] (\text{NaOH})$ kcal.mol ⁻¹ .
1	0,835	0,0079	1,25
2	0,826	0,0082	1,19
3	0,955	0,0084	1,20
4	0,929	0,0086	1,10
5	0,846	0,0090	1,20
6	0,822	0,0093	1,12

Pour des solutions très diluées en NaOH, nous avons, par la méthode du creuset suspendu, effectué huit mesures indépendantes (tableau III-10 et figure III-15). Ces huit mesures conduisent pour l'enthalpie partielle limite de l'hydroxyde de sodium dans le nitrate de sodium à :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaOH})}^{\infty} \right]_{(\text{NaNO}_3)} = - 0,95 \pm 0,06 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

L'étude de ces deux solutions diluées met donc en évidence une légère dissymétrie du système NaOH-NaNO₃ : c'est le cas de la plupart des systèmes à ion commun de sels fondus (3,27 - 29).

TABEAU III-10

N°	Nombre de moles de NaOH × 10 ³	X _{NaOH}	$-\left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaOH})} \right]_{(\text{NaNO}_3)}$ kcal.mol ⁻¹
1	1,090	0,0182	1,01
2	1,479	0,0204	0,99
3	1,355	0,0203	0,90
4	1,489	0,0206	0,97
5	1,439	0,0216	0,89
6	1,378	0,0226	1,01
7	1,236	0,0250	0,94
8	1,729	0,0268	0,96

- Solutions concentrées.

Par la méthode de chute, seule méthode utilisable sur cette gamme de concentrations nous avons réalisé quelques mesures de l'enthalpie de mélange (Voir figure III-16 et tableau III-11).

Comme nous pouvions le prévoir, les résultats ne sont pas satisfaisants ; en fait, d'une part, l'effet thermique de mélange est faible et d'autre part, ces valeurs de l'enthalpie de mélange sont encore obtenues en faisant la différence entre des valeurs très élevées du même ordre de grandeur entachées d'une incertitude importante.

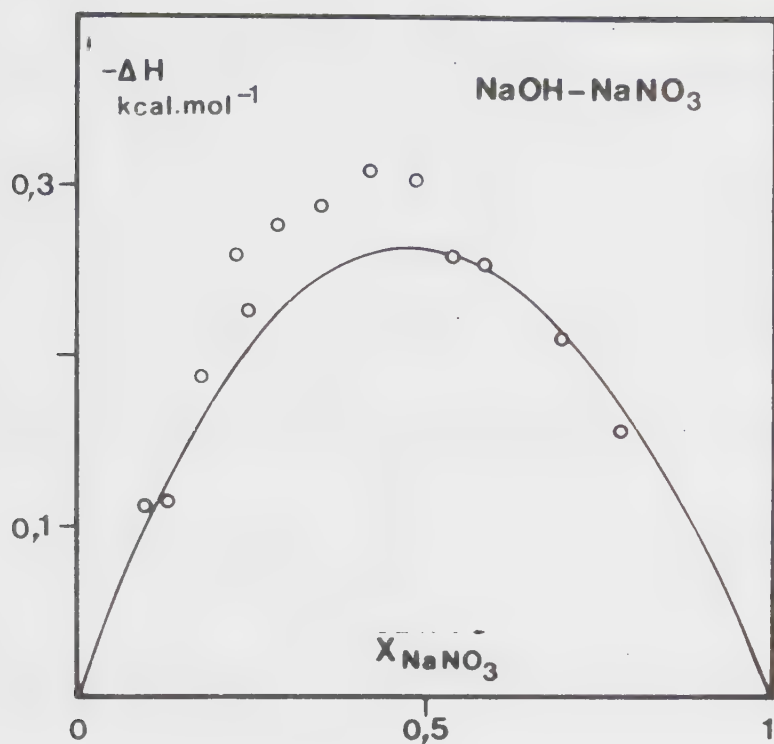
Dans ces conditions, il nous semble préférable d'estimer les enthalpies de mélange ΔH à partir de la relation (I - 14) qui, dans ce cas, s'écrit :

$$\Delta H = X_{\text{NaOH}} X_{\text{NaNO}_3} (- 0,95 - 0,22 X_{\text{NaOH}}) \text{ kcal.mol}^{-1}$$

et dont l'allure est donnée par la courbe en trait plein (Figure III-16). Nous constatons que tous nos résultats expérimentaux ne se placent pas sur cette courbe.

TABLEAU III-11

N°	Nombre de moles de $\text{NaNO}_3 \cdot 10^3$	X_{NaNO_3}	$-\Delta H$ kcal. mol ⁻¹
1	0,522	0,0997	0,11
2	0,686	0,1294	0,115
3	0,973	0,1710	0,19
4	1,515	0,2472	0,23
5	1,392	0,2279	0,26
6	1,792	0,2754	0,28
7	2,405	0,3427	0,29
8	3,353	0,4209	0,31
9	4,361	0,4859	0,30
10	5,382	0,5384	0,26
11	6,379	0,5803	0,25
12	11,103	0,7064	0,21
13	16,424	0,7807	0,16



○ Nos résultats
 ———— Modèle "I.E."

Figure III-16

- Evaluation du potentiel chimique d'excès.

En utilisant les données les plus récentes ⁽²⁴⁾ pour la ligne du liquidus coté riche en nitrate de sodium, nous avons essayé d'évaluer le potentiel chimique d'excès de NaNO_3

L'activité du solvant, a_{NaNO_3} , sur le domaine de concentration, $0,90 < X_{\text{NaNO}_3} < 0,74$, s'obtient à l'aide de la relation

$$\frac{d \ln a}{dT} = \frac{-\Delta H_{\text{fus.}}}{RT^2}$$

soit

$$\ln a = \frac{\Delta H_{\text{fus.}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_0}{T} - 1 - \ln \frac{T_0}{T} \right)$$

Nous négligeons le terme correctif fonction de ΔC_p puisque, comme l'a montré BLANDER ⁽²⁶⁾ l'incertitude sur l'activité est alors inférieure à 2 % lorsque $T_0/T = 1,2$ et $\Delta C_p = 2 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

Nous avons donc calculé le potentiel chimique d'excès du nitrate de sodium au moyen de la relation approchée :

$${}^{\text{XS}}_{\text{NaNO}_3} = -RT \ln f_{\text{NaNO}_3} = RT \left[\frac{\Delta H_{\text{fus}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) - \ln X_{\text{NaNO}_3} \right]$$

$$\text{ou } f_{\text{NaNO}_3} = \frac{a_{\text{NaNO}_3}}{X_{\text{NaNO}_3}}$$

Nous avons choisi pour l'enthalpie de fusion du nitrate de sodium la valeur de $3596 \text{ cal. mol}^{-1}$ obtenue par SOKOLOV ⁽⁴⁶⁾ par calorimétrie directe.

Dans ces conditions, le potentiel chimique d'excès de NaNO_3 , sur ce domaine de concentration, peut être représenté par l'équation

$$RT \ln f_{\text{NaNO}_3} = -0,7 X_{\text{NaOH}}^2 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

Le potentiel chimique d'excès ainsi calculé diffère de l'enthalpie partielle issue de nos résultats calorimétriques

$$\Delta \bar{H}_{\text{NaNO}_3} = -1,06 X_{\text{NaOH}}^2$$

Compte tenu des hypothèses nécessaires à l'évaluation du potentiel chimique, l'écart entre cette grandeur et l'enthalpie partielle n'est pas surprenant, et de ce fait, il paraît difficile de conclure sur l'entropie d'excès de la solution.

La prise en considération d'une zone de solubilité à l'état solide signalée qualitativement par MAXIMENKO ⁽⁴³⁾ permet de ramener l'entropie d'excès de la solution à une valeur plus acceptable.

Pour les mélanges riches en hydroxyde de sodium nous avons essayé de calculer de manière analogue le potentiel chimique d'excès de NaOH. Tous les essais se sont révélés infructueux quel que soit le diagramme de phases choisi et les hypothèses adoptées.

VII - SYSTEME NITRATE DE POTASSIUM-HYDROXYDE DE POTASSIUM.

Le diagramme de phase de ce système binaire est plus simple que celui du système précédemment étudié ; il ne comporte qu'un composé défini (KOH , KNO_3) fondant à 235°C .

Les diagrammes de phase publiés par RESHETNIKOV (24) (47) MOLES (23) diffèrent sensiblement surtout en ce qui concerne les lignes d'équilibre des domaines diphasés.

Etude calorimétrique.

Nous avons effectué l'étude du système nitrate de potassium-hydroxyde de potassium en solutions diluées. A la température expérimentale (693 K) les deux constituants du mélange sont liquides ; les mélanges obtenus sont liquides à toutes concentrations. La méthode expérimentale est celle du Creuset suspendu.

Le tableau III-12 et la figure III-17 regroupent nos résultats expérimentaux relatifs aux solutions très diluées en KOH . Ces résultats permettent de déduire pour l'enthalpie partielle limite de KOH dans KNO_3 , la valeur suivante ;

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{KOH})}^{\infty} \right]_{(\text{KNO}_3)} = - 0,52 \pm 0,08 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

TABLEAU III - 12

N°	Nombre de moles de KOH x 10 ³	X _{KOH}	$-\left[\Delta \bar{H}_{(KOH)} \right]_{(KNO_3)}$ kcal. mol ⁻¹
1	0,701	0,0148	0,59
2	0,971	0,0196	0,45
3	1,069	0,0235	0,39
4	1,155	0,0247	0,57
5	1,193	0,0252	0,51
6	1,220	0,0255	0,45
7	1,313	0,0277	0,66
8	1,537	0,0308	0,50
9	1,601	0,0347	0,54

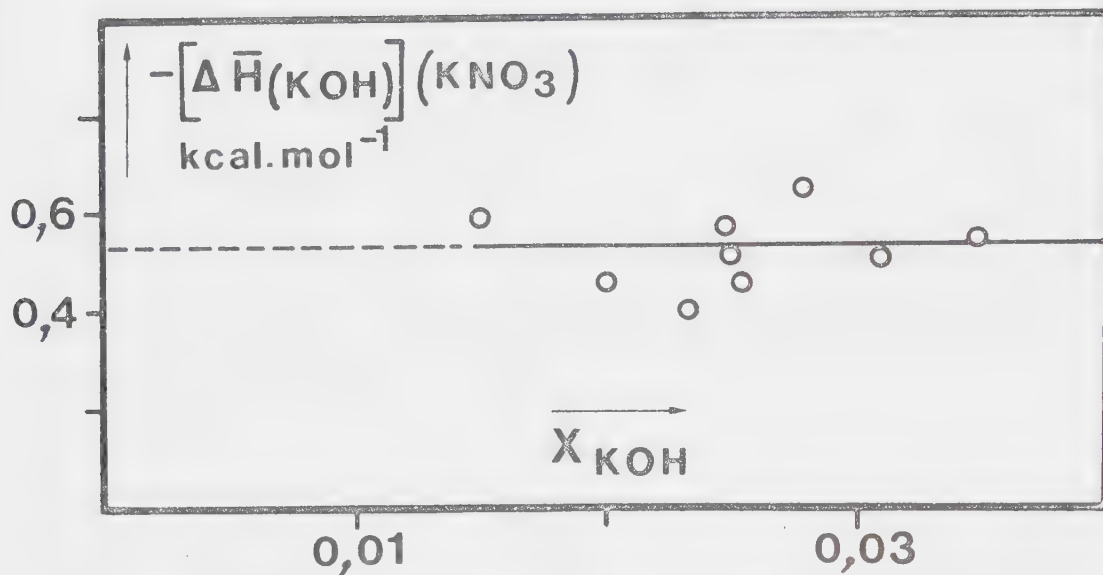


FIGURE III - 17

De la même façon que précédemment, nous avons réalisé quelques mesures pour des solutions très diluées en KNO_3 (Tableau III - 13). Ces résultats conduisent à la valeur moyenne pour l'enthalpie partielle à dilution infinie de KNO_3 dans KOH :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{KNO}_3)}^{\infty} \right]_{(\text{KOH})} = - 0,5 \pm 0,14 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

Pour ce système les résultats expérimentaux obtenus présentent une dispersion plus grande, vraisemblablement due à une plus grande difficulté d'obtenir de l'hydroxyde de potassium anhydre en grande quantité .

TABLEAU III - 13

N°	Nombre de moles de $\text{KNO}_3 \cdot 10^3$	X_{KNO_3}	$-\left[\Delta\bar{H}_{(\text{KNO}_3)}\right]_{(\text{KOH})}$ kcal. mol^{-1}
1	0,749	0,0087	0,41
2	0,791	0,0103	0,38
3	1,009	0,0111	0,78
4	1,090	0,0165	0,34
5	0,709	0,0168	0,59
6	0,708	0,0187	0,51
7	0,876	0,0215	0,50

La différence entre ces deux grandeurs limites ne paraît pas significative, compte tenu de la précision expérimentale. Dans ces conditions, l'enthalpie de mélange est de la forme :

$$\Delta H = X_{\text{KOH}} X_{\text{KNO}_3} \Delta\bar{H}_{\text{KOH}}^{\infty}$$

Evaluation du potentiel chimique d'excès.

D'autre part, nous avons essayé de calculer le potentiel chimique d'excès de KOH à partir du diagramme d'équilibre de ce système publié par RESHETNIKOV (24). Pour ces calculs nous n'avons pas tenu compte de la variation d'enthalpie lors de la transition $\gamma\text{-KOH} \rightarrow \alpha\text{-KOH}$ (47), en effet

ce changement de phase paraît incertain, puisqu'il n'apparaît dans aucun des diagrammes de phase connus comportant du KOH dont certains sont reportés à titre d'exemple sur la figure III-18, toutefois cette "transition" a déjà été signalée par DIOGENOV et UNZHAKOV ⁽⁴⁸⁾ qui l'interprètent comme la formation d'un eutectique KOH - K_2CO_3 , puisque K_2CO_3 est la principale

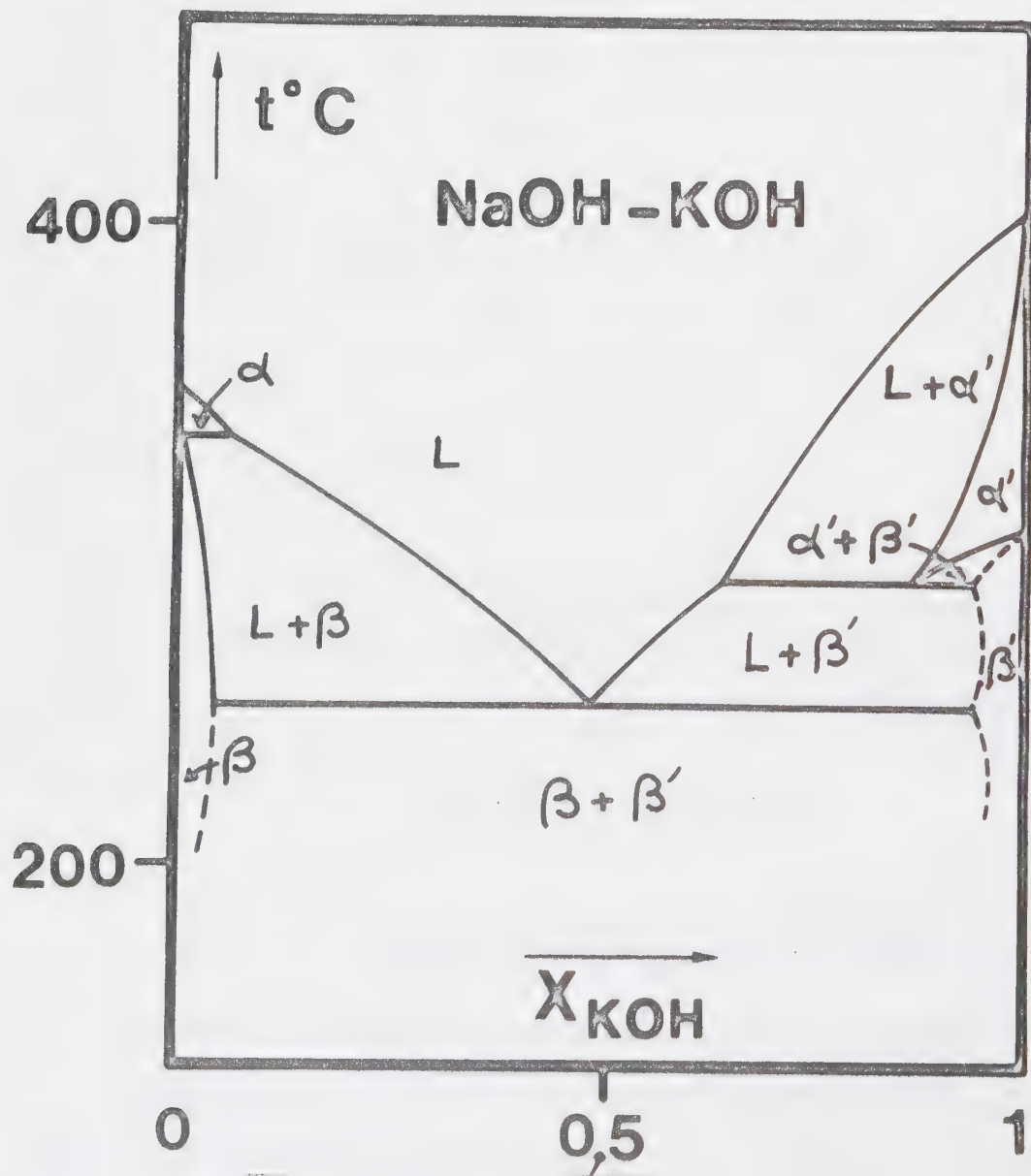


FIGURE III - 18

impureté de l'hydroxyde de potassium.

L'activité de KOH, a_{KOH} , sur la branche où l'hydroxyde de potassium est le solvant, s'obtient au moyen de la formule :

$$\ln a_{\text{KOH}} = -\frac{\Delta H_{\text{fus.}}(\text{KOH})}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_0}{T} - 1 - \ln \frac{T_0}{T} \right)$$

Comme précédemment nous supposons que la variation de capacité calorifique à la fusion ΔC_p , est négligeable.

Nous avons donc calculé le potentiel chimique d'excès de l'hydroxyde de potassium au moyen de la formule approchée :

$$\mu_{\text{KOH}}^{\text{XS}} = RT \ln f_{\text{KOH}} = RT \left[-\frac{\Delta H_{\text{fus.}}(\text{KOH})}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) - \ln X_{\text{KOH}} \right]$$

où $f_{\text{KOH}} = \frac{a_{\text{KOH}}}{X_{\text{KOH}}}$ représente le coefficient d'activité de KOH.

Tout d'abord nous avons utilisé pour l'enthalpie de fusion de KOH la valeur $\Delta H_{\text{fus.}}(\text{KOH}) = 1,83 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ (49) (50). Avec cette valeur, nous avons trouvé pour le potentiel chimique d'excès de KOH une variation en fonction de la concentration non monotone et délicate à interpréter. Nous avons alors choisi la valeur de $2,24 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ (51) pour l'enthalpie de fusion de l'hydroxyde de potassium. Les résultats ainsi obtenus montrent que le potentiel chimique d'excès de KOH, varie linéairement en fonction du carré de la fraction molaire $X_{\text{KNO}_3}^2$. Cette variation peut être traduite

par l'équation :

$$\mu_{\text{KOH}}^{\text{XS}} = - 1,75 X_{\text{KNO}_3}^2 \text{ kcal.mol.}^{-1} \quad X_{\text{KNO}_3} \leq 0,32$$

Ces valeurs du potentiel chimique d'excès paraissent très élevées par rapport à celles de l'enthalpie partielle, issue de nos résultats calorimétriques. Nous avons alors adopté pour l'enthalpie de fusion de KOH la valeur moyenne :

$$\Delta H_{\text{fus.}} = \frac{2,24 + 1,85}{2} = 2,03 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

Dans ces conditions, le potentiel chimique d'excès de KOH est donné par :

$$\mu_{\text{KOH}}^{\text{XS}} = X_{\text{KNO}_3}^2 (- 0,5 - 2,4 X_{\text{KNO}_3}) \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

expression qui paraît plus compatible avec nos déterminations microcalorimétriques.

Pour la branche du diagramme riche en KNO_3 , nous avons essayé de la même manière de calculer le potentiel chimique d'excès du solvant. Les résultats obtenus ne sont pas comparables à nos déterminations calorimétriques. Nous avons alors essayé de tenir compte de la présence sur cette branche du diagramme de solutions solides, signalée par RESHETNIKOV (47) au moyen de la formule :

$$\ln \frac{a_{\text{KNO}_3}}{a'_{\text{KNO}_3}} = \frac{\Delta H_{\text{fus.}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

où a'_{KNO_3} est l'activité du nitrate de potassium dans la phase solide.

L'hypothèse d'un comportement idéal de cette solution solide conduit comme précédemment à des valeurs du potentiel chimique d'excès du nitrate de potassium très nettement différentes des enthalpies partielles obtenues à partir des mesures calorimétriques.

Il semble donc difficile de conclure sur le comportement thermodynamique du mélange KOH - KNO_3 bien que nos mesures d'enthalpies de mélange nous aient suggéré que cette solution était pratiquement régulière.

VIII - SYSTEME NITRATE DE SODIUM-BROMURE DE SODIUM.

A la température expérimentale (723 K), nous avons déterminé l'enthalpie de formation du mélange NaBr-NaNO_3 sur le domaine de concentration $0,0075 \leq X_{\text{NaBr}} \leq 0,75$. La variation d'enthalpie $\Delta H'$ mesurée correspond à la mise en solution de X moles de bromure de sodium solide dans (1-X) moles de nitrate de sodium liquide suivant le schéma ;



$\Delta H'$ est donc la somme de deux termes :

ΔH_{fus} : correspondant à la variation d'enthalpie lors de la fusion du bromure de sodium à la température expérimentale.

ΔH : la variation d'enthalpie du mélange .

Solutions diluées.

Pour des solutions très diluées en bromure de sodium ($7,5 \cdot 10^{-3} < x_{\text{NaBr}} < 10 \cdot 10^{-3}$) nous avons déterminé la variation d'enthalpie créée lors de la dissolution d'une mole de bromure de sodium solide dans une grande quantité de nitrate de sodium liquide.

$$T_{\text{fus. (NaBr)}} = 1020 \text{ K}^{(31-32)}$$

$$T_{\text{fus. (NaNO}_3\text{)}} = 579 \text{ K}^{(15)}$$

Nous utilisons la méthode du bris d'ampoule.

Nos résultats sont rassemblés sur le Tableau III-14 et la figure III-19. Par extrapolation, nous avons évalué l'enthalpie molaire partielle à dilution infinie du bromure de sodium solide dans le nitrate de sodium liquide :

$$\left[\Delta \bar{H}_{<\text{NaBr}>}^{\infty} \right]_{(\text{NaNO}_3)} = 6,10 \pm 0,09 \text{ kcal. mol.}^{-1}$$

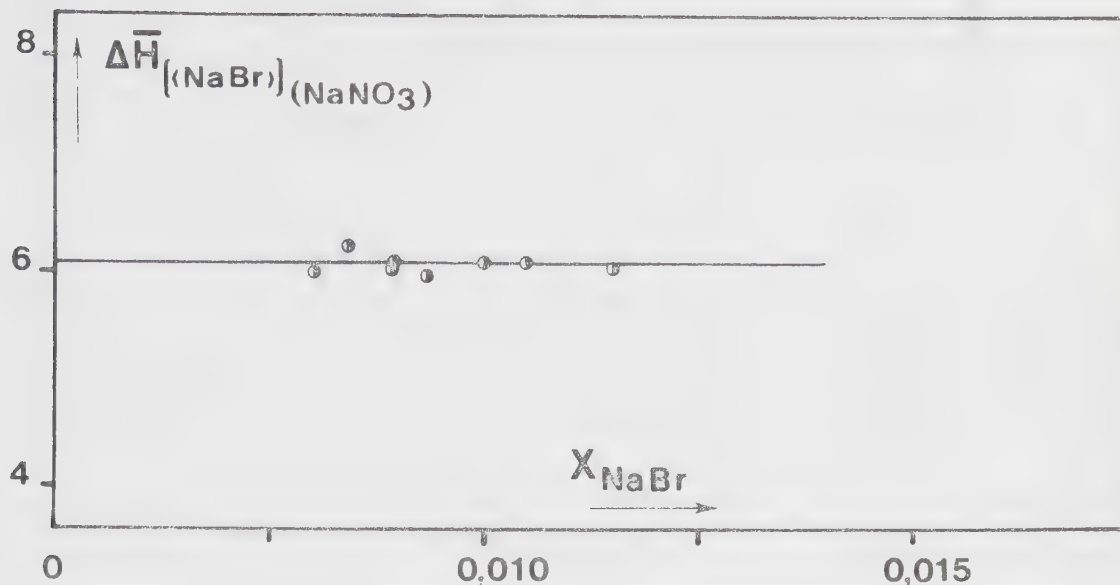


FIGURE III - 19

Pour ramener ce résultat à l'état de référence liquide, il faut tenir compte de l'enthalpie de fusion du bromure de sodium à 723 K. En choisissant la valeur proposée par KLEPPA (33)

$$\Delta H_{fus(NaBr)}^{723K} = 5,74 \text{ kcal. mol.}^{-1}$$

nous obtenons alors :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(NaBr)}^{\infty} \right]_{(NaNO_3)}^{723 K} = 0,36 \text{ kcal. mol.}^{-1}$$

TABLEAU III - 14

N°	Nombre de moles de NaBr x 10 ³	X _{NaBr}	$\left[\Delta \bar{H}_{<NaBr>} \right]_{(NaNO_3)}$ kcal.mol. ⁻¹
1	1,0185	0,0079	6,10
2	0,768	0,0083	6,27
3	1,073	0,0088	6,01
4	1,007	0,0089	6,14
5	0,991	0,0093	5,97
6	0,949	0,0100	6,13
7	1,129	0,0105	6,13
8	1,071	0,0114	6,05

D'autre part, il est possible d'évaluer l'enthalpie de fusion du bromure de sodium à 723 K à partir des données critiques de KELLEY ⁽²⁵⁾ ; en admettant comme certains auteurs l'ont fait pour d'autres halogénures alcalins, que la chaleur spécifique du bromure de sodium liquide, au-dessous de sa température de fusion est de $16 \cdot 10^{-3}$ kcal.mol.⁻¹, nous obtenons :

$$\Delta H_{\text{fus NaBr}}^{723 \text{ K}} = 5,65 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

soit pour l'enthalpie à dilution infinie

$$\left[\Delta H_{(NaBr)} \right]_{(NaNO_3)} = 0,45 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

Nous pensons que l'incertitude sur la première évaluation de l'enthalpie de fusion est moindre ce qui nous conduit à préférer la valeur de $0,36 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ pour l'enthalpie limite du bromure de sodium liquide dans le nitrate de sodium.

Solutions concentrées.

Les mesures calorimétriques ont été faites sur le domaine de concentration

$$0,05 < X_{\text{NaBr}} < 0,75$$

Les résultats expérimentaux sont portés sur la figure III - 20 et le tableau III - 15. Remarquons qu'ils sont en bon accord avec les quelques résultats expérimentaux connus ⁽³³⁾. La courbe $\Delta H' = f(X_{\text{NaBr}})$ présente une brusque cassure pour la fraction molaire $X_{\text{NaBr}} = 0,27$ - point A. Ceci est en accord avec le diagramme de phase publié par NYANKOVSKAYA ⁽³⁴⁾. En effet, sur le domaine I (fig. III-20) limité par les fractions molaires $0,05 < X_{\text{NaBr}} < 0,27$ les mélanges sont monophasés liquides, par contre au-delà de la fraction molaire 0,27 les mélanges sont diphasés solide-liquide. Cette série d'expériences nous permet donc de confirmer un point du liquidus de ce diagramme d'équilibre.

Conformément à ce qui précède, dans la zone I, nous pouvons écrire :

$$\Delta H' = X \Delta H_{\text{fus}}^{723 \text{ K}}(\text{NaBr}) + \Delta H$$

avec :

$$\Delta H = X_{\text{NaBr}}(1-X_{\text{NaBr}}) \left[\Delta \bar{H}_{\text{NaBr}}^{\infty} + (\Delta \bar{H}_{\text{NaNO}_3}^{\infty} - \Delta \bar{H}_{\text{NaBr}}^{\infty}) X_{\text{NaBr}} \right]$$

On a remarqué que la différence entre les deux enthalpies limites des deux constituants du mélange est proportionnelle à la différence des

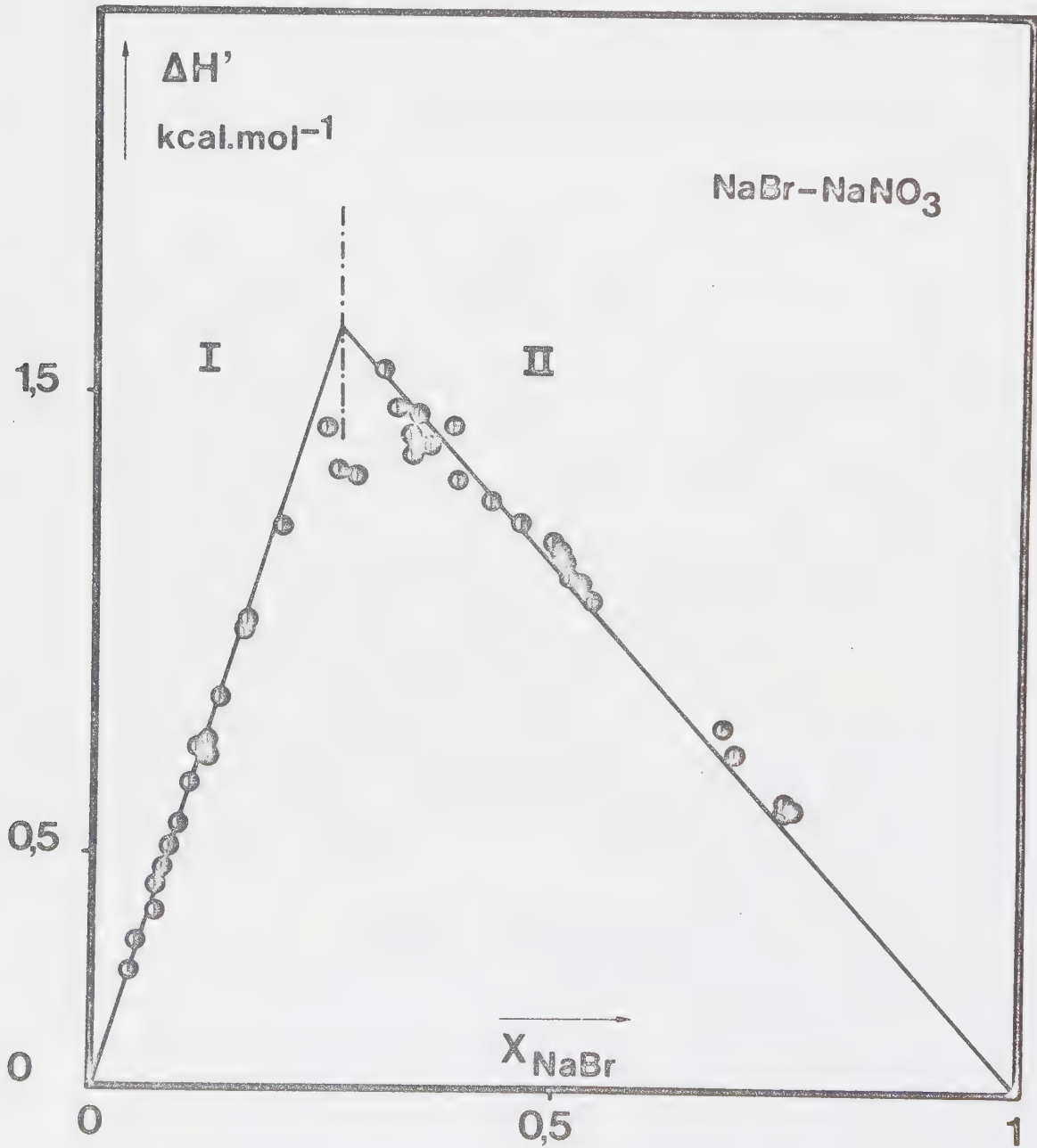


FIGURE III - 20

rayons anioniques. Dans le cas présent, cette différence est négligeable ($r_{\text{NO}_3^-} = 1,93 \text{ \AA}$ (35) $r_{\text{Br}^-} = 1,95 \text{ \AA}$ (36) et en première approximation la relation précédente devient :

$$\Delta H = X_{\text{NaBr}} (1 - X_{\text{NaBr}}) \Delta \bar{H}_{\text{NaBr}}^{\infty}$$

Si nous divisons l'expression de $\Delta H'$ par X_{NaBr} nous aurons à la limite lorsque X_{NaBr} tend vers zéro :

$$\lim_{X_{\text{NaBr}} \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta H'}{X_{\text{NaBr}}} \right] = \Delta H_{\text{fus}}^{(T)}(\text{NaBr}) + \Delta \bar{H}_{\text{NaBr}}^{\infty}$$

En portant les résultats obtenus pour $\frac{\Delta H'}{X_{\text{NaBr}}}$ (tableau III - 16 et figure III - 21) en fonction de X_{NaBr} , nous pouvons déterminer par extrapolation la limite du rapport $\frac{\Delta H'}{X_{\text{NaBr}}}$ lorsque $X_{\text{NaBr}} \rightarrow 0$

$$\lim_{X_{\text{NaBr}} \rightarrow 0} \frac{\Delta H'}{X_{\text{NaBr}}} \text{ si } X_{\text{NaBr}} \rightarrow 0 = 6,14 \pm 0,15 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

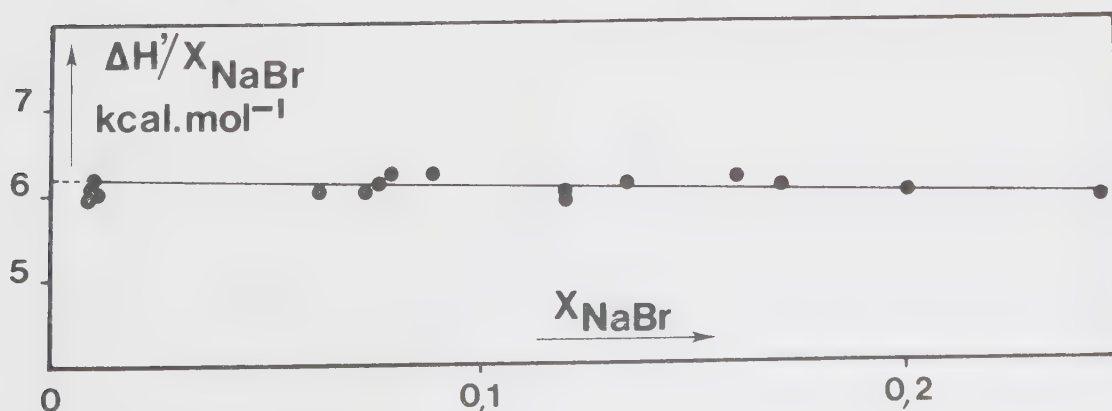


FIGURE III - 21

TABLEAU III - 15

N°	Nombre de moles de NaBr x 10 ³	X _{NaBr}	$\Delta H'$ kcal.mol. ⁻¹
1	0,991	0,0093	0,055
2	0,949	0,0100	0,060
3	1,129	0,0105	0,065
4	1,071	0,0114	0,070
5	7,323	0,0634	0,380
6	8,803	0,0732	0,440
7	7,451	0,0761	0,470
8	9,411	0,0799	0,500
9	7,971	0,0895	0,560
10	10,626	0,1001	0,650
11	14,484	0,1201	0,770
12	9,016	0,1205	0,710
13	11,117	0,1210	0,735
14	11,320	0,1353	0,840
15	12,071	0,1606	0,996
16	13,804	0,1728	1,050
17	12,641	0,2018	1,210
18	11,465	0,2488	1,414
19	13,671	0,2499	1,420
20	17,255	0,2627	1,330
21	15,412	0,2799	1,320

TABLEAU III - 15

(suite)

22	14,652	0,3059	1,550
23	15,791	0,3223	1,470
24	19,301	0,3385	1,410
25	22,056	0,3398	1,370
26	17,265	0,3458	1,460
27	16,281	0,3576	1,456
28	19,827	0,3831	1,310
29	17,772	0,3850	1,430
30	16,310	0,4277	1,270
31	20,181	0,4319	1,280
32	24,918	0,4557	1,220
33	17,923	0,4962	1,180
34	18,799	0,5037	1,150
35	19,242	0,5051	1,160
36	21,431	0,5160	1,100
37	17,864	0,5227	1,100
38	22,743	0,5354	1,050
39	54,758	0,6770	0,786
40	46,556	0,6893	0,720
41	55,907	0,7494	0,607
42	61,215	0,7513	0,600

En choisissant pour l'enthalpie de fusion du bromure de sodium la valeur de $5,74 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ utilisée précédemment, nous obtenons pour l'enthalpie partielle à dilution infinie du bromure de sodium dans le nitrate de sodium liquide, la valeur de

$$\left[\bar{\Delta H}_{(\text{NaBr})}^{\infty} \right] (\text{NaNO}_3) = 0,40 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

L'écart existant entre les deux valeurs $0,40$ et $0,36 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ n'est pas significatif, le dernier résultat étant entaché d'une erreur plus importante. Il apparaît donc que l'hypothèse faite en représentant l'enthalpie de mélange par la relation $\Delta H = X_{\text{NaBr}}(1-X_{\text{NaBr}}) \bar{\Delta H}_{\text{NaBr}}^{\infty}$ est raisonnable et que l'enthalpie à dilution infinie du nitrate de sodium dans le bromure de sodium doit être très voisine de celle du bromure de sodium dans le nitrate de sodium.

TABEAU III - 16

X_{NaBr}	0,0093	0,0100	0,0105	0,0114	0,0634	0,0732
$\Delta H' / X_{\text{NaBr}}$ kcal.mol.^{-1}	5,97	6,13	6,13	6,05	5,99	6,01
X_{NaBr}	0,0761	0,0799	0,0895	0,1205	0,1210	0,1353
$\Delta H' / X_{\text{NaBr}}$ kcal.mol.^{-1}	6,18	6,26	6,25	5,89	6,07	6,20
X_{NaBr}	0,1606	0,1728	0,2018	0,2488		
$\Delta H' / X_{\text{NaBr}}$ kcal.mol.^{-1}	6,20	6,10	5,99	5,70		

Dans la région II, où les mélanges sont diphasés, nous avons supposé que la phase liquide était saturée en NaBr (soit $X_{\text{NaBr}} = 0,27$ à la température expérimentale) et que la phase solide était constituée de NaBr pur .

En tenant compte de cette hypothèse, nous avons calculé à partir de chacun des résultats expérimentaux de la région II la variation d'enthalpie correspondant à la formation du mélange liquide saturé en NaBr : les valeurs ainsi trouvées sont rassemblées dans le tableau III-17 ; elles sont cohérentes, compte tenu de la dispersion des résultats expérimentaux plus importante pour des réactions en milieu diphasé et leur valeur moyenne ($1,66 \text{ kcal.mol.}^{-1}$) voisine de la valeur déterminée expérimentalement au sommet de la courbe (Figure III-20)

TABLEAU III - 17

X_{NaBr}	0,3059	0,3223	0,3385	0,3398	0,3458	0,3576	0,3831	0,3850	0,4277
$\Delta H'$ kcal.mol.^{-1}	1,63	1,58	1,56	1,51	1,63	1,57	1,54	1,65	1,62

X_{NaBr}	0,4319	0,4557	0,4962	0,5037	0,5051	0,5160	0,5227	0,5354	0,6770
$\Delta H'$ kcal.mol.^{-1}	1,64	1,64	1,7	1,69	1,71	1,65	1,78	1,63	1,78

X_{NaBr}	0,6893	0,7494	0,7513						
$\Delta H'$ kcal.mol.^{-1}	1,76	1,73	1,74						

IX - SYSTEME NITRATE DE POTASSIUM - BROMURE DE POTASSIUM.

Solutions diluées.

Nous avons mesuré l'enthalpie de dissolution du bromure de potassium solide dans le nitrate de potassium liquide à 723 K par la méthode du bris d'ampoule pour des solutions très diluées en bromure de potassium.

$$(6,5 \cdot 10^{-3} < x_{\text{KBr}} < 9,1 \cdot 10^{-3})$$

$$T_{\text{fus.}}(\text{KBr}) = 1007 \text{ K }^{(31,32)}, T_{\text{fus.}}(\text{KNO}_3) = 607 \text{ K }^{(2)}$$

A partir des résultats obtenus (figure III-22, tableau III - 18), nous avons calculé la valeur de l'enthalpie partielle limite du bromure de potassium solide dans le nitrate de potassium liquide

$$\left[\Delta \bar{H}_{\langle \text{KBr} \rangle}^{\infty} \right] (\text{KNO}_3) = 5,56 \pm 0,12 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

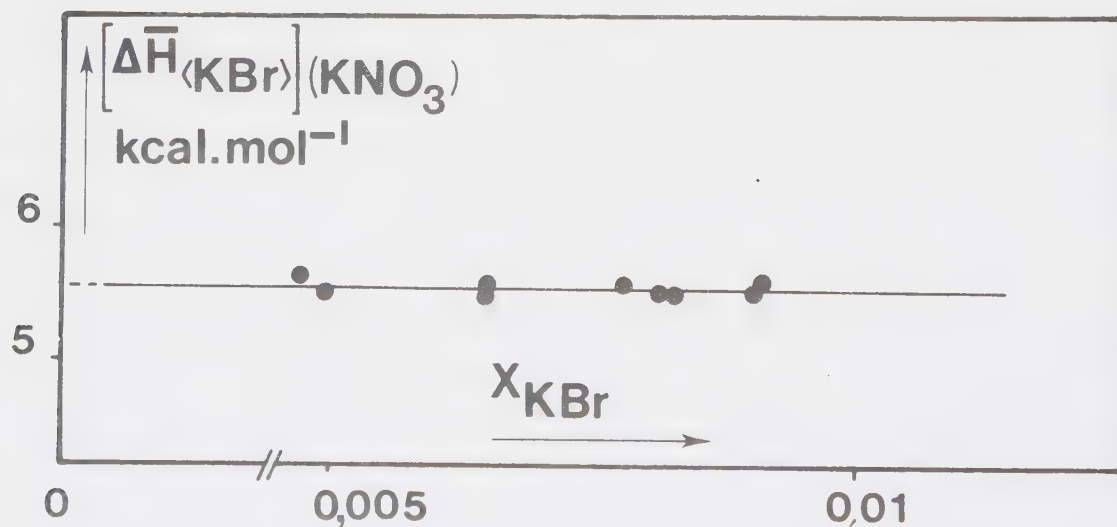


FIGURE III - 22

TABLEAU III - 18

N°	Nombre de moles KBr $\times 10^3$	x_{KBr}	$\left[\Delta \bar{H}_{\text{KBr}} \right] (\text{KNO}_3)$ kcal.mol.^{-1}
1	0,763	0,0045	5,65
2	0,726	0,0050	5,49
3	0,869	0,0065	5,57
4	1,016	0,0066	5,49
5	0,866	0,0078	5,61
6	1,084	0,0083	5,49
7	1,162	0,0091	5,82
8	1,036	0,0092	5,47
9	1,129	0,0095	5,50

Ce résultat est en bon accord avec la valeur donnée par KLEPPA ⁽³³⁾, + 5,42 kcal.mol.⁻¹, obtenue par extrapolation de mesures relatives à des solutions plus concentrées.

Si comme KLEPPA nous choisissons pour l'enthalpie de fusion du bromure de sodium à 723 K la valeur de 5,3 kcal.mol.⁻¹, nous trouvons pour l'enthalpie partielle à dilution infinie du bromure de potassium liquide sous-refroidi dans le nitrate de potassium liquide

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{KBr})}^{\infty} \right] (\text{KNO}_3) = + 0,26 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

L'incertitude attachée à ce dernier résultat provenant de la différence de deux grands nombres, est importante.

Il est aussi possible d'évaluer l'enthalpie de fusion de KBr à 723 K à partir des données de KELLEY ⁽²⁵⁾ en supposant, par analogie avec le chlorure de potassium, une variation de la capacité calorifique à la fusion de $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ kcal.mol.}^{-1}$. Nous trouvons :

$$\Delta H_{\text{fus(KBr)}}^{(723 \text{ K})} = 5,48 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

En prenant cette dernière valeur nous obtenons alors pour l'enthalpie limite

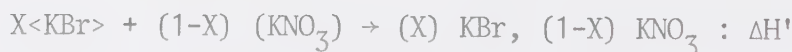
$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{KBr})}^{\infty} \right] (\text{KNO}_3) = 0,08 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

Cette dernière valeur est plus proche de celle proposée par KLEPPA ⁽³³⁾ ($0,12 \text{ kcal.mol.}^{-1}$).

Il faut remarquer que ce résultat est plausible, mais entaché d'une importante incertitude : en effet pour des mélanges à cation commun, cette variation d'enthalpie est faible ⁽¹⁸⁾ et de plus, ne peut être obtenue expérimentalement à ces températures qu'en faisant la différence entre deux résultats numériques très grands en valeur absolue.

Solutions concentrées.

En solutions concentrées à 689 K, nous avons déterminé les variations d'enthalpie $\Delta H'$ correspondant à la variation



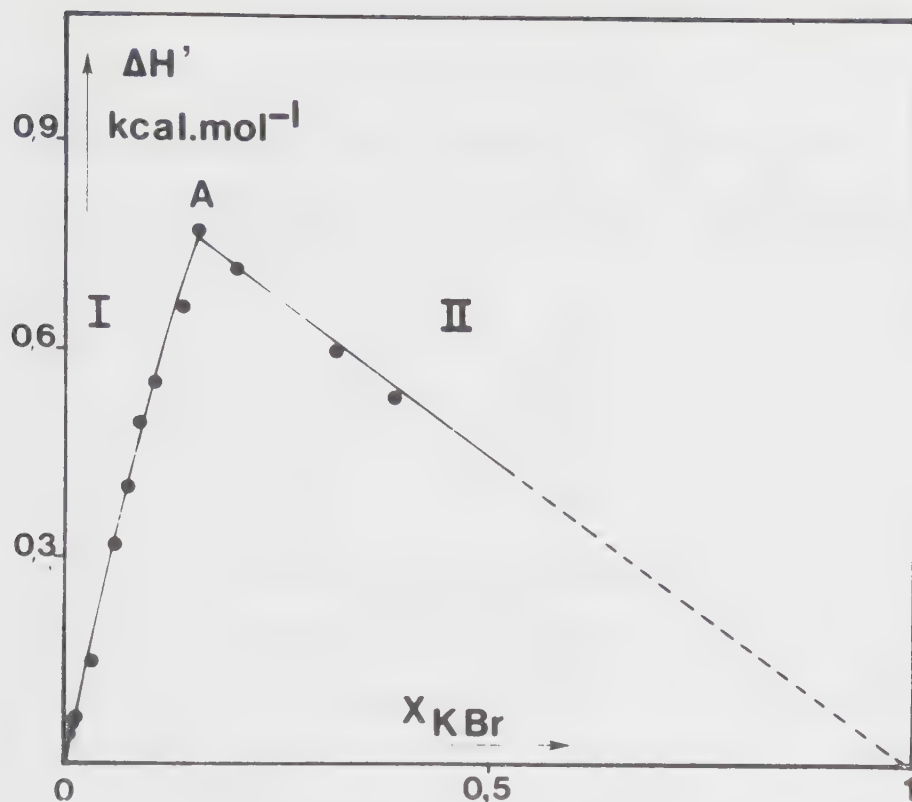


FIGURE III - 23

Nous avons porté cette grandeur $\Delta H'$ en fonction de la fraction molaire X_{KBr} (figure III-23). Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau III - 19. Comme nous pouvons le voir sur la figure III - 23 la courbe $\Delta H' = f(X_{KBr})$ présente deux régions distinctes.

Dans la région I les mélanges obtenus sont monophasés liquides alors que dans la région II les mélanges sont diphasés liquide-solide. L'abscisse du sommet correspond à la traversée du liquidus, à cette température, soit, $X_{KBr} = 0,155$, valeurs en bon accord avec celle que nous pouvons tirer du diagramme de phases (34).

TABLEAU III - 19

N°	Nombre de moles KBr x 10 ³	X _{KBr}	ΔH' kcal.mol. ⁻¹
1	1,084	0,0083	0,04
2	1,162	0,0090	0,05
3	1,035	0,0091	0,05
4	0,877	0,0304	0,15
5	1,653	0,0567	0,32
6	1,492	0,0729	0,40
7	1,679	0,0869	0,51
8	1,673	0,1018	0,56
9	1,330	0,1238	0,67
10	2,095	0,1573	0,77
11	1,773	0,1947	0,70
12	1,786	0,3107	0,59
13	2,189	0,3758	0,52

Expérimentalement, il n'est pas possible d'effectuer l'étude de solutions très diluées en nitrate de potassium, parce que ce dernier se décompose au-dessus de 1007 K, température à laquelle le bromure de potassium est liquide. Nous supposons en première approximation que la solution est régulière, ce qui conduit à l'expression suivante pour l'enthalpie de mélange :

$$\Delta H = X_{\text{KNO}_3} X_{\text{KBr}} \Delta \bar{H}_{(\text{KBr})}^{\infty}$$

Nous avons calculé le rapport $\Delta H'/X_{\text{KBr}}$ sur le domaine $X_{\text{KBr}} \leq 0,124$ (région I). Le tableau III - 20 et la Figure III - 24 regroupent les résultats ainsi calculés. La représentation du rapport $\Delta H'/X_{\text{KBr}}$ est une droite, la limite de ce rapport lorsque $X_{\text{KBr}} \rightarrow 0$ conduit à :

$$\lim_{X_{\text{KBr}} \rightarrow 0} \frac{\Delta H'}{X_{\text{KBr}}} = \left[\Delta \bar{H}^{\infty} < \text{KBr} > \right] (\text{KNO}_3)$$

La valeur ainsi trouvée pour l'enthalpie partielle à dilution infinie de KBr solide dans KNO_3 liquide ($5,50 \pm 0,20 \text{ kcal.mol.}^{-1}$) est en bon accord avec la valeur trouvée à partir de l'étude des solutions très diluées ($5,56 \pm 0,12 \text{ kcal.mol.}^{-1}$)

TABLEAU III - 20

X_{KBr}	0,0083	0,0090	0,0091	0,0304	0,0567	0,0729	0,0869
$\Delta H'/X_{\text{KBr}}$ kcal.mol.^{-1}	5,42	5,56	5,49	5,10	5,64	5,49	5,87
X_{KBr}	0,1018	0,1238					
$\Delta H'/X_{\text{KBr}}$ kcal.mol.^{-1}	5,50	5,41					

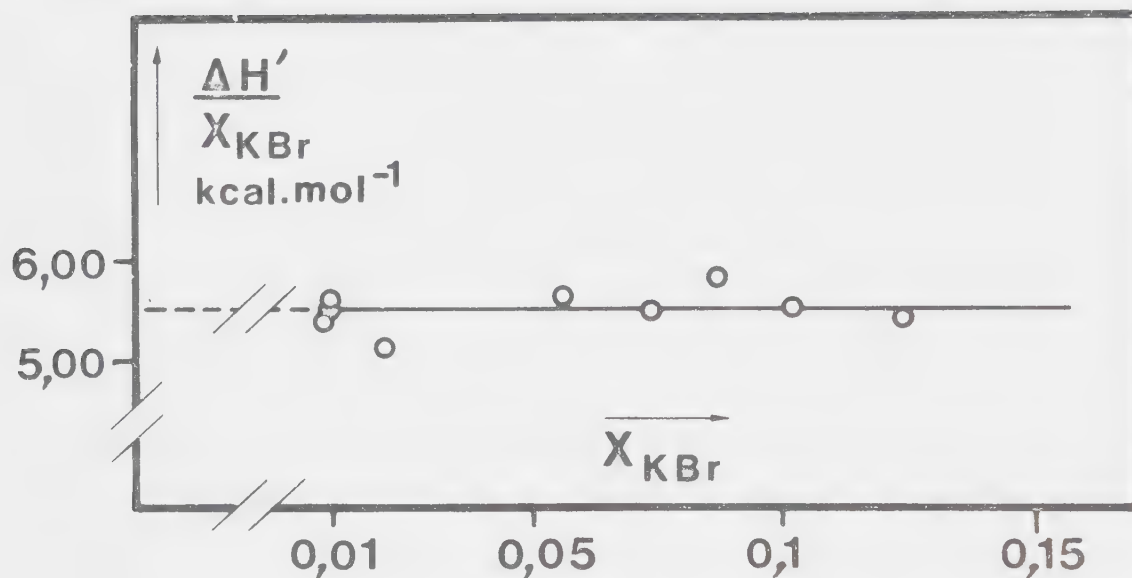


FIGURE III - 24

X - SYSTEME NITRATE DE LITHIUM - BROMURE DE LITHIUM.

Nous avons, pour le système LiNO_3 - LiBr , effectué des mesures microcalorimétriques à 619 K, température à laquelle le bromure de lithium est solide alors que le nitrate de lithium est liquide. La méthode employée est celle du bris d'ampoule.

Solutions diluées.

Le tableau III - 21 et la Figure III - 25 représentent nos résultats expérimentaux d'enthalpie partielle pour des solutions très diluées en LiBr. Par extrapolation nous trouvons pour l'enthalpie partielle à dilution infinie de LiBr solide dans LiNO₃ liquide la valeur :

$$\left[\Delta \bar{H}_{<\text{LiBr}>}^{\infty} \right] (\text{LiNO}_3) = 3,89 \pm 0,14 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

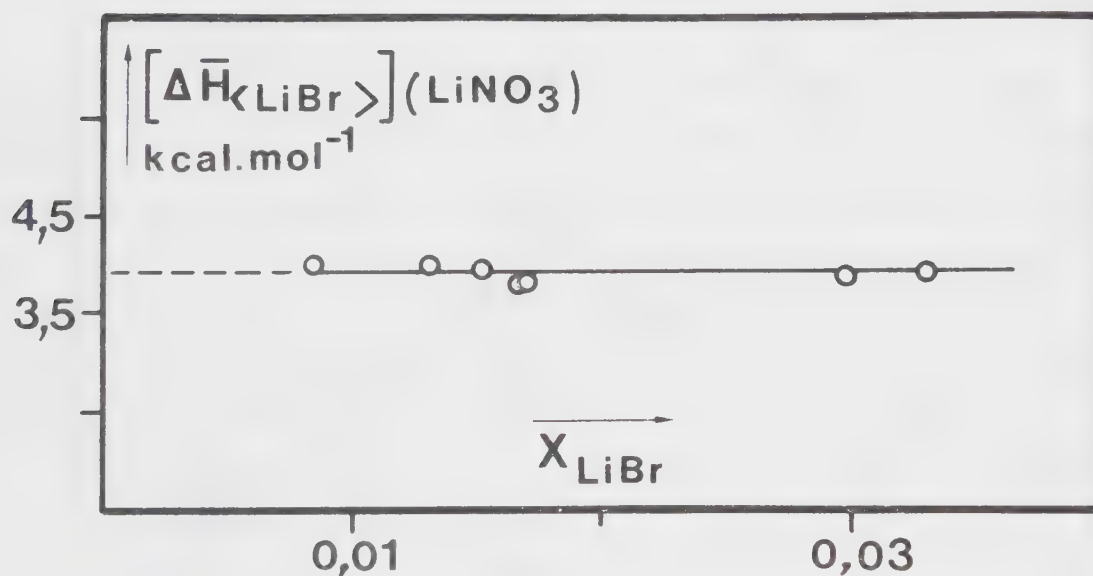


FIGURE III-25

Pour ramener ce résultat à un état de référence liquide, nous admettons par analogie avec le chlorure de lithium ⁽³³⁾ pour le terme ΔC_p

une valeur moyenne de $2 \text{ cal.mol.}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ pour LiBr sous refroidi. La valeur ainsi calculée pour l'enthalpie de fusion de LiBr à 619 K, ($3,80 \text{ kcal.mol.}^{-1}$) permet la détermination de l'enthalpie partielle limite de LiBr liquide dans LiNO_3 :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{LiBr})}^{\infty} \right] (\text{LiNO}_3) = 0,09 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

Il faut noter que ce dernier résultat provient de la différence entre deux valeurs numériques élevées du même ordre de grandeur, obtenues avec une précision médiocre ; il est cependant plausible puisque, d'une part, l'effet thermique pour ce type de mélanges des sels fondus est faible ⁽¹⁸⁾, d'autre part, KLEPPA ⁽³³⁾ donne pour le système $\text{LiNO}_3 - \text{LiCl}$:

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{LiCl})}^{\infty} \right] (\text{LiNO}_3) = 0,21 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

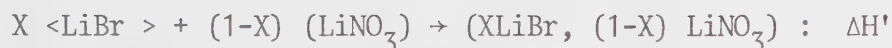
en général pour de tels systèmes le remplacement de l'ion Cl^- par l'ion Br^- entraîne une diminution de l'effet thermique de mélange. Ceci est en accord avec le résultat obtenu ci-dessus.

TABLEAU III - 21

N°	Nombre de moles LiBr. 10^3	X_{LiBr}	$\left[\Delta \bar{H}_{<\text{LiBr}>} \right] (\text{LiNO}_3)$ kcal.mol.^{-1}
1	0,463	0,0087	4,03
2	1,087	0,0134	4,00
3	0,717	0,0157	3,95
4	0,725	0,0166	3,72
5	1,138	0,0171	3,77
6	2,184	0,0299	3,85
7	2,334	0,0333	3,90

Solutions concentrées.

En solutions concentrées, nous avons déterminé l'enthalpie de formation de mélange $\Delta H'$:



La Figure III - 26 et le Tableau III - 22 regroupent nos résultats expérimentaux relatifs aux solutions concentrées. Conformément au diagramme de

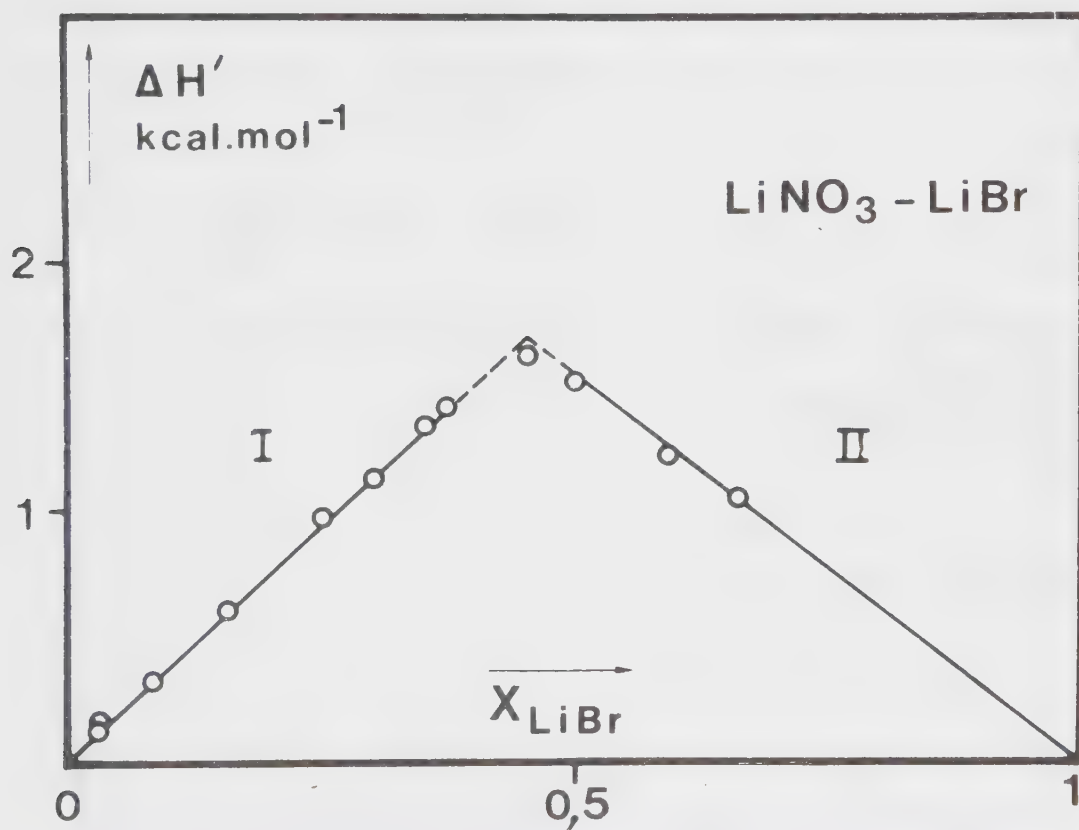


FIGURE III - 26

phases ⁽³⁷⁾ de ce système, la région I de la courbe représentée sur la figure III - 26 correspond aux mélanges monophasés liquides et la région II de cette même courbe, aux mélanges diphasés liquide-solide. Pour les mélanges

monophasés, nous avons calculé le rapport $\Delta H'/X_{\text{LiBr}}$. Le Tableau III - 22 et la figure III - 27 consignent les résultats obtenus, comme nous l'avons déjà montré pour les mélanges NaBr - NaNO_3 et KBr - KNO_3 , la limite de ce rapport lorsque X_{LiBr} tend vers zéro conduit à :

$$\lim_{X_{\text{LiBr}} \rightarrow 0} \frac{\Delta H'}{X_{\text{LiBr}}} \approx [\bar{\Delta H}_{<\text{LiBr}>}^{\infty}] (\text{LiNO}_3) = 3,90 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

Cette nouvelle valeur de l'enthalpie partielle limite de LiBr solide dans LiNO_3 liquide est en bon accord avec la valeur déjà trouvée directement ($3,89 \text{ kcal.mol.}^{-1}$). Nous adoptons pour l'enthalpie de mélange de ce système la formule :

$$\Delta H = X_{\text{LiBr}} X_{\text{LiNO}_3} \bar{\Delta H}_{\text{LiBr}}^{\infty} \text{ pour la suite de nos calculs.}$$

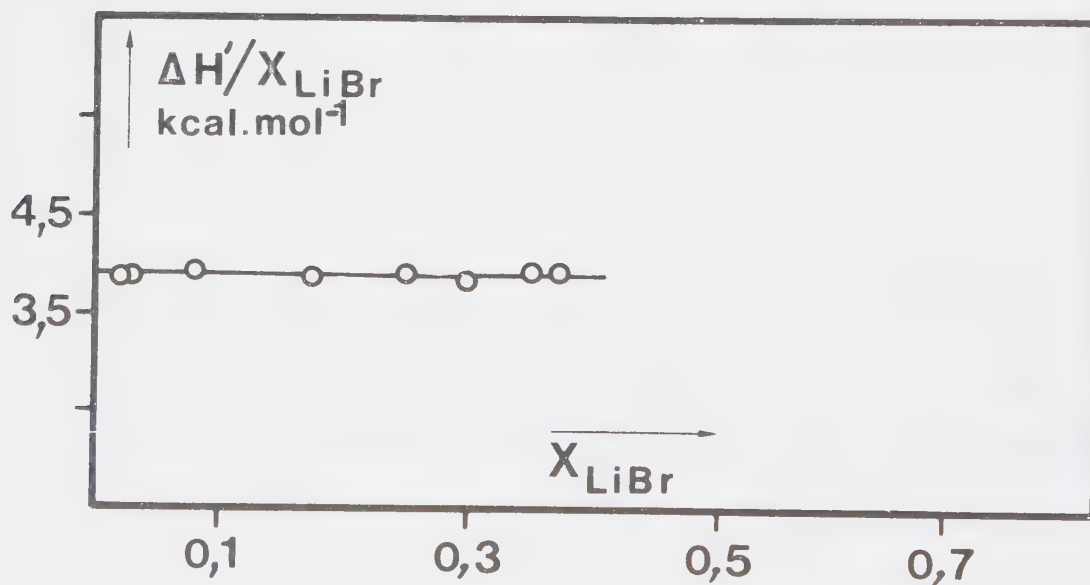


FIGURE III-27

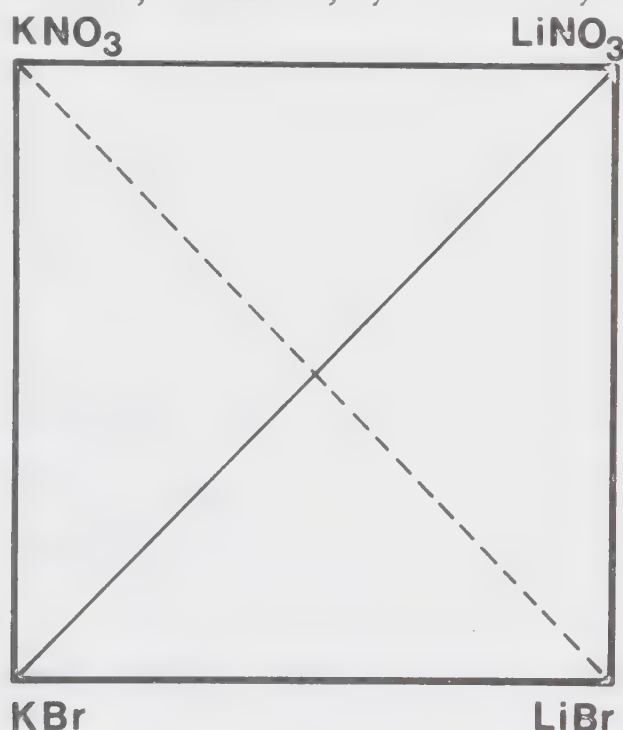
TABLEAU III - 22

N°	Nombre de moles de LiBr. 10^3	X_{LiBr}	$\Delta H'$ kcal.mol. $^{-1}$	$\Delta H'/X_{\text{LiBr}}$ kcal.mol. $^{-1}$
1	2,184	0,0299	0,12	3,85
2	2,334	0,0333	0,13	3,90
3	2,004	0,0795	0,31	3,90
4	0,565	0,1551	0,595	3,83
5	0,655	0,2446	0,95	3,90
6	1,596	0,3048	1,16	3,80
7	1,271	0,3554	1,38	3,89
8	1,685	0,3680	1,42	3,85
9	1,304	0,4508	1,64	3,63
10	1,792	0,4997	1,56	3,11
11	2,415	0,5907	1,27	2,15
12	2,378	0,6628	1,12	1,69

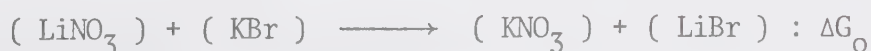
B - SYSTEMES DIAGONAUX RECIPROQUES

I - SYSTEME RECIPROQUE $(\text{Li}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-)$.

Nous avons étudié par microcalorimétrie les deux diagonales $\text{LiNO}_3 - \text{KBr}$ et $\text{KNO}_3 - \text{LiBr}$ du mélange réciproque $(\text{Li}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-)$, sur le domaine de concentrations compatible avec la stabilité thermique des sels en présence. Le carré, ci-dessous, symbolise le système réciproque étudié.



A partir des données thermodynamiques rassemblées dans le tableau III-23 (21,26,30), nous avons calculé l'enthalpie libre d'échange ΔG_O , associée à la réaction d'échange à l'état liquide caractérisant le système étudié.



$$\text{où } \Delta G_O = \Delta H_O - T\Delta S_O = 3,89 + 0,56 \cdot 10^{-3} T \quad \text{kcal.}$$

Dans ce calcul, nous n'avons fait intervenir que les variations d'enthalpie et d'entropie associées à la formation et aux changements d'états (transition et fusion), de chacun des constituants intervenant dans la réaction d'échange (52).

Le signe de l'enthalpie libre ΔG_0 ainsi calculée nous apprend que le mélange $\text{LiNO}_3 - \text{KBr}$ constitue la diagonale stable et le mélange $\text{KNO}_3 - \text{LiBr}$, la diagonale instable du système réciproque (Li^+ , $\text{K}^+ // \text{NO}_3^-$, Br^-).

TABLEAU III-23

sels	- ΔH formation kcal.mol^{-1}	ΔH fusion kcal.mol^{-1}	ΔH transition kcal.mol^{-1}	ΔS formation 10^3 $\text{kcal.mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
KBr	94,03	6,10 (26)	-	22,96
LiNO_3	115,28	6,16	-	22,5
LiBr	83,72	4,22 (26)	-	17,9 (21)
KNO_3	117,76	2,8	1,3	31,81

1° - SYSTEME NITRATE DE LITHIUM - BROMURE DE POTASSIUM.

Nous avons effectué pour ce système des mesures d'enthalpie de dissolution aussi bien pour des solutions très diluées en KBr que pour des

solutions concentrées à 623 K. A cette température, le nitrate de lithium est liquide tandis que le bromure de potassium est solide. La méthode expérimentale est celle du bris d'ampoule.

- Solutions diluées.

Nous avons déterminé, pour des solutions très diluées en bromure de potassium, les enthalpies partielles de ce sel solide dans le nitrate de lithium liquide, (tableau III-24, figure III-28). La valeur limite trouvée pour l'enthalpie partielle de KBr solide, par extrapolation est :

$$\left[\Delta \bar{H}_{< \text{KBr} >}^{\infty} \right] (\text{LiNO}_3) = 7,57 \pm 0,32 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

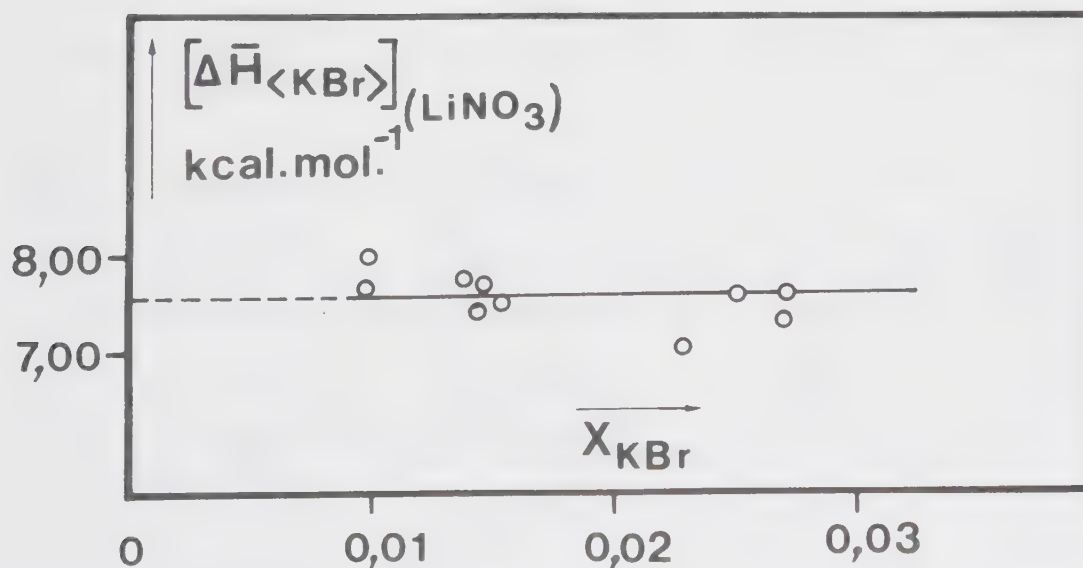


Figure III-28

Pour ramener ce résultat à un état de référence liquide, il faut tenir compte de l'enthalpie de fusion de KBr à la température expérimentale (623 K). Si nous admettons pour la variation de capacité calorifique de KBr à la fusion, une valeur moyenne de $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ kcal.mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ proposée par KLEPPA (33), nous obtenons :

$$\Delta H_{\text{Fus}}^{623 \text{ K}}(\text{KBr}) = 5,02 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Donc, il en résulte que :

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KBr})} \right] (\text{LiNO}_3) = 2,55 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Il est possible d'estimer cette dernière valeur de l'enthalpie partielle limite de KBr au moyen de la relation issue du modèle " I.E. ".

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KBr})} \right] (\text{LiNO}_3) = \Delta H_0 + \left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KNO}_3)} \right] (\text{LiNO}_3) + \left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{LiBr})} \right] (\text{LiNO}_3)$$

Dans cette formule le terme ΔH_0 est l'enthalpie associée à la réaction d'échange déjà mentionnée (3,89 kcal.) et les deux autres termes sont les enthalpies spécifiquement binaires déjà déterminées :

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KNO}_3)} \right] (\text{LiNO}_3) = - 2,15 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{LiBr})} \right] (\text{LiNO}_3) = 0,09 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

alors, nous obtenons :

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KBr})} \right] (\text{LiNO}_3) = 1,83 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

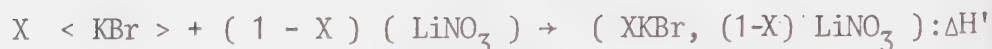
La valeur ainsi estimée pour l'enthalpie partielle limite de KBr est différente de celle obtenue expérimentalement ($2,55 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Comme nous le verrons plus loin, cette différence peut provenir de l'incertitude attachée au calcul du terme ΔH_0 .

TABEAU III-24

N°	Nombre de moles de KBr. 10^3	X_{KBr}	$\left[\Delta \bar{H}^{< \text{KBr} >} \right] (\text{LiNO}_3)$ kcal.mol^{-1} .
1	0,599	0,0097	7,63
2	0,634	0,0106	8,02
3	0,847	0,0141	7,76
4	0,814	0,0145	7,35
5	0,840	0,0147	7,73
6	0,921	0,0154	7,50
7	1,267	0,0229	6,85
8	1,089	0,0249	7,61
9	1,121	0,0273	7,63

- Solutions concentrées.

En solutions concentrées, nous avons déterminé l'enthalpie de formation $\Delta H'$ de ce mélange en fonction des fractions molaires de bromure de potassium .



L'enthalpie de formation $\Delta H'$ est la somme de deux termes, à savoir l'enthalpie de fusion de X moles de KBr à 623 K et l'enthalpie de mélange ΔH ,

$$\Delta H' = X \Delta H_{\text{Fus. (KBr)}}^{623 \text{ K}} + \Delta H$$

Conformément à nos résultats relatifs au diagramme de phase de ce système, les mélanges dont la fraction molaire X_{KBr} est inférieure à 0,43 sont des mélanges monophasés liquides à la température expérimentale.

Le tableau III-25 consigne les résultats obtenus pour l'enthalpie de formation $\Delta H'$ du système étudié. Dans ce même tableau, nous avons regroupé les valeurs de l'enthalpie de mélange ΔH déduites des valeurs précédentes de l'enthalpie de formation $\Delta H'$ et de celle de l'enthalpie de fusion du bromure de potassium à 623 K ($5,02 \text{ kcal.mol}^{-1}$) calculée précédemment.

TABLEAU III-25

N°	Nombre de moles de KBr.10 ³	X _{KBr}	ΔH' kcal.mol ⁻¹	ΔH kcal.mol ⁻¹
1	1,045	0,0273	0,19	0,055
2	1,502	0,0538	0,36	0,09
3	1,098	0,0787	0,495	0,10
4	1,604	0,0817	0,55	0,14
5	0,884	0,1218	0,81	0,20
6	1,913	0,1436	0,95	0,22
7	2,008	0,1538	1,02	0,25
8	2,148	0,2026	1,31	0,30
9	2,281	0,2697	1,70	0,34
10	2,258	0,2747	1,78	0,40
11	1,656	0,2816	1,82	0,41
12	2,034	0,2830	1,81	0,39
13	1,974	0,3347	2,12	0,44

Nous avons essayé de comparer ces résultats de l'enthalpie de mélange ΔH avec ceux calculés au moyen de la formule d'estimation établie au chapitre I . Dans le cas du mélange étudié, cette formule s'écrit :

$$\Delta H = X_{\text{LiNO}_3} X_{\text{KBr}} \Delta H_o + X_{\text{LiNO}_3} \left[\Delta H_{\text{Li}(\text{NO}_3, \text{Br})} + \Delta H_{\text{NO}_3(\text{Li}, \text{K})} \right] \\ + X_{\text{KBr}} \left[\Delta H_{\text{K}(\text{NO}_3, \text{Br})} + \Delta H_{\text{Br}(\text{Li}, \text{K})} \right]$$

Les quatre termes enthalpiques spécifiquement binaires intervenant dans la relation ci-dessus ont déjà été déterminés ; ils sont de la forme :

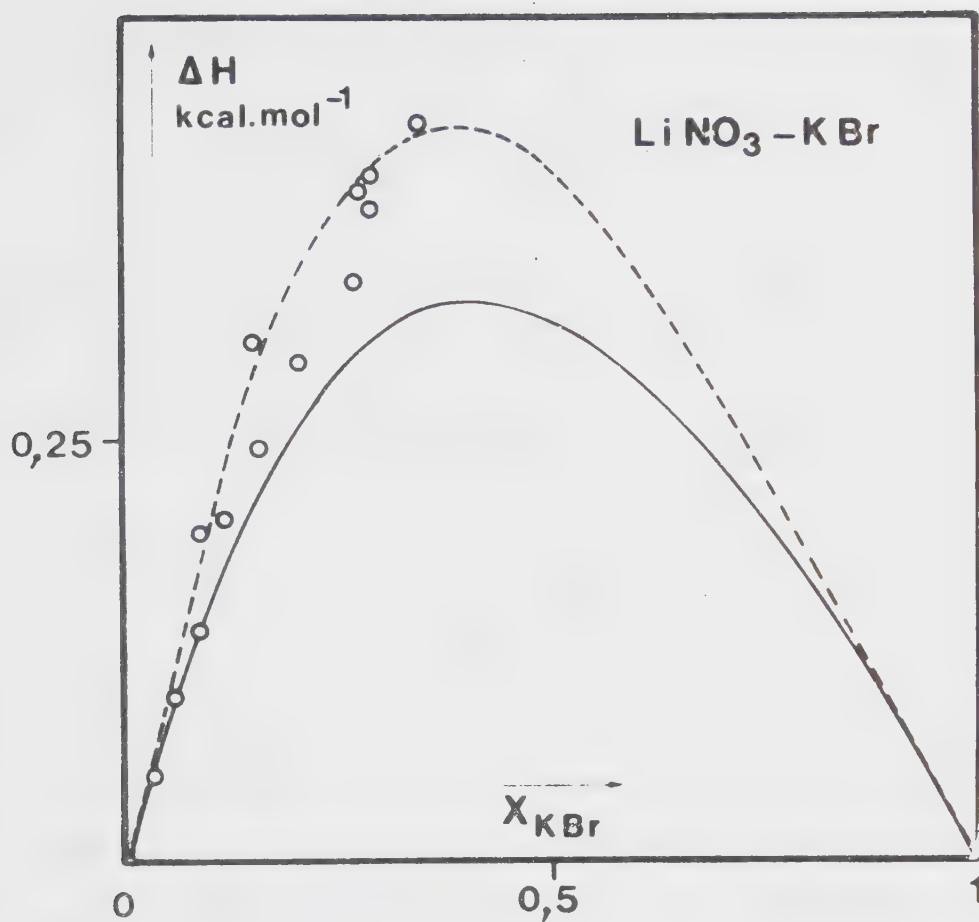
$$\Delta H_{\text{Li}(\text{NO}_3, \text{Br})} = 0,09 X_{\text{NO}_3} X_{\text{Br}} \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{NO}_3(\text{Li}, \text{K})} = X_{\text{Li}} X_{\text{K}} (- 2,05 - 0,10 X_{\text{Li}}) \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_{\text{K}(\text{NO}_3, \text{Br})} = 0,16 X_{\text{NO}_3} X_{\text{Br}} \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{Br}(\text{Li}, \text{K})} = X_{\text{Li}} X_{\text{K}} (- 3,16 - 0,42 X_{\text{Li}} - 0,47 X_{\text{Li}} X_{\text{Br}}) \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

La courbe obtenue au moyen de cette formule d'estimation (Figure III-29) s'écarte des résultats expérimentaux , dans ce cas encore l'écart reflète l'incertitude existant sur l'enthalpie d'échange ΔH_{O} .



----- courbe expérimentale

———— courbe estimée (I.E.)

Figure III-29

- Détermination expérimentale du facteur $(\Delta \bar{H}_{\text{LiNO}_3}^\infty - \Delta \bar{H}_{\text{KBr}}^\infty)$

Pour le système $\text{LiNO}_3 - \text{KBr}$, il n'est pas possible d'effectuer des mesures d'enthalpie de mélange pour des solutions très diluées en LiNO_3 , puisqu'à la température à laquelle le bromure de potassium fond, le nitrate de lithium se décompose très rapidement. Donc, pour obtenir une valeur approxi-

mative de l'enthalpie partielle à dilution infinie de LiNO_3 dans KBr , nous avons utilisé une détermination indirecte :

en admettant que l'enthalpie de mélange du système étudié est de la forme :

$$\Delta H = X_{\text{KBr}} X_{\text{LiNO}_3} (A + B X_{\text{KBr}})$$

$$\text{avec } A = \Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KBr})} \quad \text{et } B = \left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{LiNO}_3)} - \Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KBr})} \right]$$

La dérivée de $\left(\frac{\Delta H}{X_{\text{KBr}}} \right)$ par rapport à X_{KBr}

$$\text{s'écrit :} \quad \frac{\partial (\Delta H / X_{\text{KBr}})}{\partial X_{\text{KBr}}} = B - A - 2B X_{\text{KBr}}$$

Lorsque $X_{\text{KBr}} \rightarrow 0$ cette dérivée a pour limite $(B - A)$. Pour déterminer expérimentalement cette limite, nous avons étudié l'effet thermique associé à la dilution de mélanges liquides (LiNO_3 , KBr) par de faibles quantités de LiNO_3 . Les résultats ainsi obtenus (Tableau III-26 et figure III-30) permettent de déterminer en fonction de la fraction molaire moyenne

$$\bar{X}_{\text{KBr}} = \frac{1}{2} (X_{\text{KBr}}^{\text{initial}} + X_{\text{KBr}}^{\text{finale}})$$

les variations du rapport dont la limite correspond à la valeur cherchée $(B-A)$.

Pour respecter les conditions aux limites, nous nous sommes toujours attachés expérimentalement à ce que les variations de fraction molaire ΔX_{KBr} soient faibles (de l'ordre de 0,02)

Ainsi nous trouvons :

$$B - A = -4,38 \pm 0,39 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

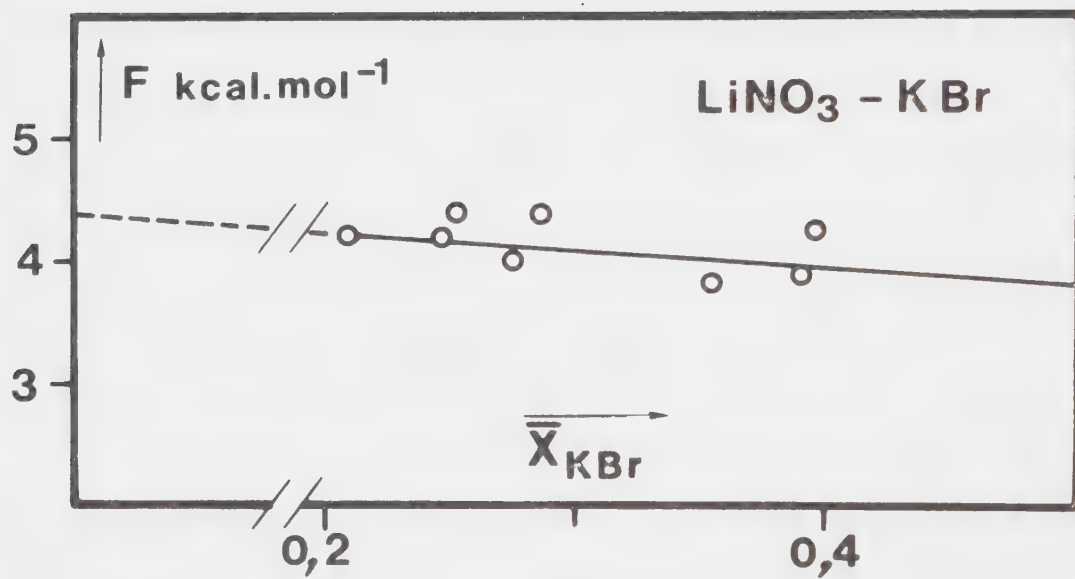
ce qui donne : $B = -1,83 \text{ kcal.mol}^{-1}$; soit pour l'enthalpie de mélange, sur le domaine de concentrations étudié :

$$\Delta H = X_{\text{KBr}} X_{\text{LiNO}_3} (2,55 - 1,83 X_{\text{KBr}}) \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

A l'aide de cette relation, nous avons calculé l'enthalpie de mélange à toutes concentrations. La courbe ainsi obtenue (courbe en pointillés de la figure III-29) représente d'une manière satisfaisante les résultats expérimentaux de l'enthalpie de mélange.

TABLEAU III-26

N°	Nombre de moles de KBr.10 ³	$\bar{X}_{\text{KBr}}$	$-\Delta (\Delta H/X_{\text{KBr}})/\Delta X_{\text{KBr}}$ kcal.mol ⁻¹
1	16,207	0,2250	3,50
2	6,204	0,2445	4,22
3	17,502	0,2478	4,42
4	8,262	0,2745	4,00
5	13,685	0,2841	4,40
6	9,603	0,3575	3,84
7	1,231	0,3869	3,41
8	23,771	0,3937	4,26



$$F = - \Delta (\Delta H / X_{KBr}) / \Delta X_{KBr}$$

Figure III-30

2° - SYSTEME NITRATE DE POTASSIUM-BROMURE DE LITHIUM.

Le système KNO_3 - LiBr constitue la diagonale instable du mélange réciproque $(\text{Li}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-)$. L'étude de diagramme de phase de ce système nous a appris qu'à la température expérimentale (723 K) les mélanges $\text{LiBr} - \text{KNO}_3$ sont monophasés liquides sur le domaine de concentration $X_{\text{LiBr}} \leq 0,87$. Nous avons encore utilisé la méthode du bris d'ampoule pour l'obtention de l'enthalpie de mélange ΔH .

- Solutions diluées.

Le tableau III-27 et la figure III-31 consignent nos résultats expérimentaux relatifs aux enthalpies molaires partielles de LiBr solide dans KNO_3 liquide. Ces résultats conduisent à la valeur :

$$\left[\Delta \bar{H}_{<\text{LiBr}>}^{\infty} \right] (\text{KNO}_3) = - 2,03 \pm 0,15 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

TABEAU III-27

N°	Nombre de moles de $\text{LiBr} \cdot 10^3$	X_{LiBr}	$-\left[\Delta \bar{H}_{<\text{LiBr}>} \right] (\text{KNO}_3)$ kcal.mol^{-1}
1	0,648	0,0114	1,79
2	0,862	0,0162	2,14
3	1,043	0,0194	2,03
4	1,071	0,0201	1,85
5	0,860	0,0206	2,26
6	1,058	0,0218	1,98
7	0,961	0,0240	2,09
8	2,051	0,0423	2,17
9	2,228	0,0628	1,98

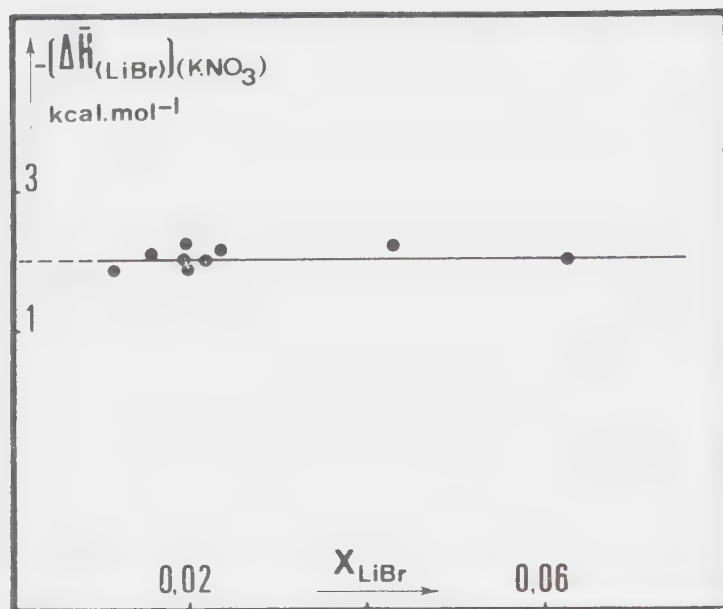


Figure III-31

Cette valeur de l'enthalpie partielle limite est comparable à celle mesurée par Kleppa ⁽³³⁾ (- 1,85 kcal.mol⁻¹).

Pour ramener ce résultat à un état de référence liquide, nous avons calculé l'enthalpie de fusion de LiBr à 723 K, en admettant par analogie avec LiCl ⁽³³⁾, une variation de capacité calorifique à la fusion, $\Delta C_p = 2.10^{-3}$ kcal.mol⁻¹°C⁻¹, pour LiBr. La valeur trouvée, $\Delta H_{fus.(LiBr)}^{723 K} = 4,02$ kcal.mol⁻¹, permet la détermination de l'enthalpie partielle limite de

LiBr dans KNO_3 , à l'état liquide.

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty} (\text{LiBr}) \right] (\text{KNO}_3) = - 6,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Il est possible de comparer ce résultat à celui estimé au moyen de la relation suivante :

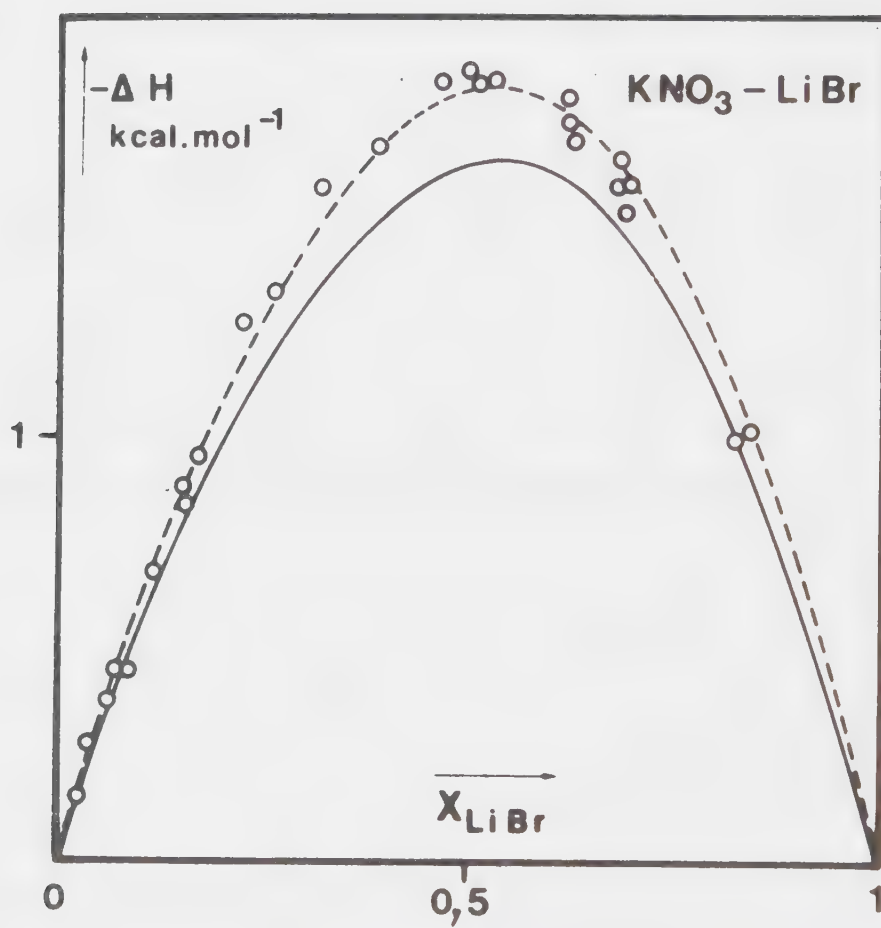
$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty} (\text{LiBr}) \right] (\text{KNO}_3) = - \Delta H_o + \left[\Delta \bar{H}^{\infty} (\text{LiNO}_3) \right] (\text{KNO}_3) + \left[\Delta \bar{H}^{\infty} (\text{KBr}) \right] (\text{KNO}_3)$$

Les deux termes binaires y figurant sont respectivement égaux à - 2,05 et 0,16 kcal.mol^{-1} , ce qui conduit à la valeur de - 5,78 kcal.mol^{-1} ; cette valeur ainsi estimée est comparable avec celle mesurée (- 6,05 kcal.mol^{-1}).

- Solutions concentrées.

Nous avons mesuré l'enthalpie de formation $\Delta H'$, pour des mélanges dont la fraction molaire en bromure de lithium est inférieure à $X_{\text{LiBr}} = 0,87$.

Le tableau III-28 rassemble les valeurs expérimentales des enthalpies de formation $\Delta H'$ en fonction des fractions molaires en bromure de lithium; dans ce même tableau nous avons donné les valeurs de l'enthalpie de mélange ΔH , ramenées à l'état liquide. Pour cela, nous utilisons, pour l'enthalpie de fusion de LiBr à 723 K, la valeur précédente. Ces derniers résultats sont portés sur la figure III-32 ; il y figure aussi la courbe obtenue à partir de la formule d'estimation : la courbe ainsi estimée s'écarte de la courbe expérimentale.



----- courbe expérimentale ——— courbe estimée (I.E)

Figure III-32

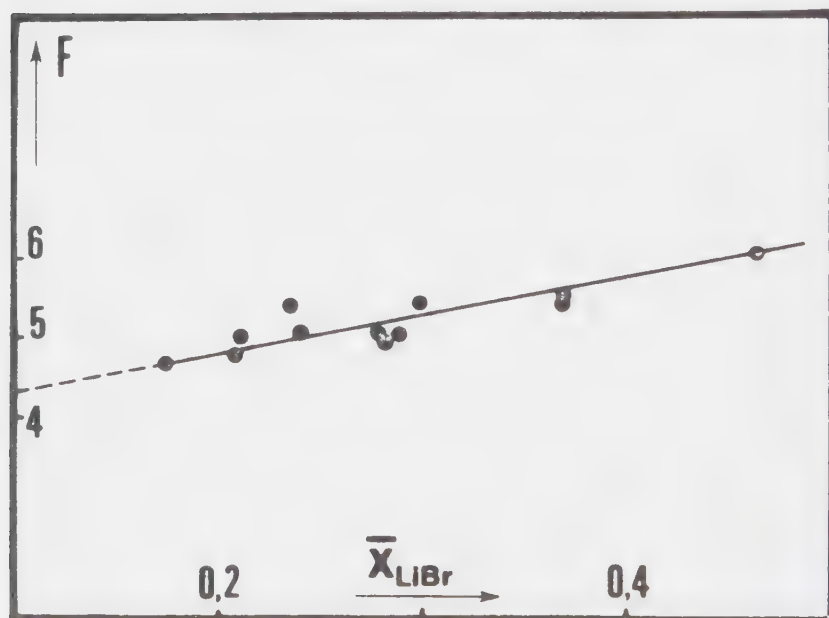
TABLEAU III - 28

N°	Nombre de moles de LiBr.10 ³	X _{LiBr}	$\Delta H'$ kcal.mol. ⁻¹	- ΔH kcal.mol. ⁻¹
1	0,961	0,0240	- 0,05	0,14
2	2,051	0,0423	- 0,09	0,27
3	2,228	0,0627	- 0,12	0,37
4	0,880	0,0719	- 0,15	0,44
5	1,090	0,0751	- 0,14	0,44
6	1,426	0,1146	- 0,21	0,67
7	1,344	0,1522	- 0,24	0,85
8	1,723	0,1551	- 0,25	0,88
9	1,222	0,1712	- 0,26	0,95
10	1,810	0,2219	- 0,38	1,27
11	2,174	0,2678	- 0,26	1,34
12	1,907	0,3227	- 0,31	1,61
13	1,741	0,3851	- 0,14	1,69
14	1,915	0,4569	+ 0,03	1,81
15	3,386	0,4659	+ 0,04	1,84
16	2,142	0,4927	+ 0,12	1,86
17	3,022	0,5131	+ 0,20	1,85
18	4,423	0,5346	+ 0,32	1,84
19	1,481	0,6243	+ 0,77	1,74
20	2,388	0,6254	+ 0,70	1,82
21	1,705	0,6744	+ 1,05	1,66
22	1,522	0,6830	+ 1,16	1,58
23	1,431	0,6849	+ 1,17	1,58
24	1,723	0,6887	+ 1,23	1,54
25	1,625	0,8269	+ 2,32	1,01
26	2,692	0,8425	+ 2,37	1,02

- Détermination expérimentale du facteur $(\Delta \bar{H}_{KNO_3}^{\infty} - \Delta \bar{H}_{LiBr}^{\infty})$.

Pour déterminer le facteur $(\Delta \bar{H}_{(KNO_3)}^{\infty} - \Delta \bar{H}_{(LiBr)}^{\infty})$, nous avons, comme précédemment, effectué des mesures de dilution. A partir de ces dernières (Tableau III-29 et figure III-33), il est possible de trouver pour la limite du rapport $\frac{\Delta (\Delta H/X_{LiBr})}{\Delta X_{LiBr}}$, la valeur de $3,89 \pm 0,43 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ce qui donne

$$\left[\Delta \bar{H}_{(KNO_3)}^{\infty} \right] (LiBr) = - 8,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$



$$F = \Delta (\Delta H/X_{LiBr}) / X_{LiBr}$$

Figure III-33

D'autre part, nous avons la possibilité d'évaluer ce terme de deux autres voies :

- au moyen de la relation d'estimation déjà signalée dans laquelle

$$\left[\Delta \bar{H}_{(KBr)}^{\infty} \right] (LiBr) = - 3,58 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\left[\Delta \bar{H}_{(LiNO_3)}^{\infty} \right] (LiBr) = 0,09 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

qui conduit à :

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KNO}_3)} \right] (\text{LiBr}) = - 7,37 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

- en étudiant la limite du rapport $\Delta H / X_{\text{LiBr}} (1 - X_{\text{LiBr}})$ (voir figure III-34) : nous obtenons pour l'enthalpie partielle à dilution infinie de KNO_3 dans LiBr la valeur de $- 7,5 \text{ kcal.mol.}^{-1}$. Il est bien évident que ce dernier résultat, obtenu par extrapolation, est entaché d'une incertitude importante. Pour l'enthalpie à dilution infinie de KNO_3 dans LiBr , l'écart entre valeur expérimentale et valeur calculée est faible. A l'aide de ces résultats nous proposons pour l'enthalpie de mélange sur tout le domaine de concentration la relation :

$$\Delta H = X_{\text{LiBr}} X_{\text{KNO}_3} (- 6,1 - 2,9 X_{\text{LiBr}} + 0,8 X_{\text{LiBr}}^2) \text{ kcal.mol.}^{-1} ,$$

dont la courbe en pointillés sur la figure III-32 donne l'allure.

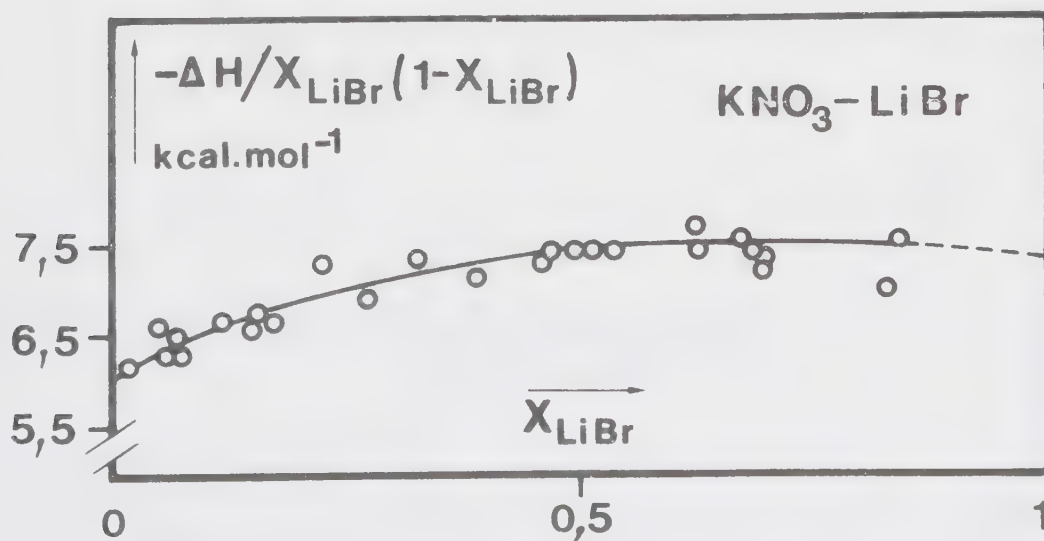


Figure III-34

TABLEAU III-29

N°	Nombre de moles LiBr.10 ³	$\bar{X}_{\text{LiBr}}$	$\Delta (\Delta H / \bar{X}_{\text{LiBr}}) / \Delta \bar{X}_{\text{LiBr}}$ kcal.mol. ⁻¹
1	4,439	0,1776	4,59
2	7,214	0,2095	5,01
3	7,615	0,2118	4,75
4	7,214	0,2365	5,39
5	7,615	0,2393	5,08
6	7,014	0,2811	5,03
7	7,195	0,2842	4,86
8	5,870	0,2898	4,99
9	8,789	0,3052	5,42
10	8,208	0,3683	5,51
11	8,014	0,3718	5,36
12	10,371	0,4648	6,30

3° - INFLUENCE DU CHOIX DE ΔH_0 LORS DE L'ESTIMATION DES
ENTHALPIES DE MELANGE.

Dans ce qui précède, nous avons pu constater que les enthalpies de mélange obtenues au moyen de la formule d'estimation différaient de celles obtenues expérimentalement. Nous pensons que cet effet est imputable à l'incertitude affectant le terme enthalpique ΔH_0 ; en effet, ce dernier est

obtenu à partir des enthalpies (formation, transition, fusion) des quatre sels purs, LiBr, KBr, LiNO₃, KNO₃, chacune d'elles est affectée d'une incertitude assez grande qui se répercute sur la valeur finale de ΔH_O .

Nous avons pu évaluer directement ce terme ΔH_O , dans les conditions expérimentales, en utilisant nos résultats expérimentaux de l'enthalpie de mélange ΔH relatifs aux deux diagonales pour la concentration équimoléculaire :

Pour le système KBr - LiNO₃

$$(\Delta H)_{X=0,5} = 0,41 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Pour le système LiBr - KNO₃

$$(\Delta H)_{X=0,5} = -1,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Pour la réaction d'échange

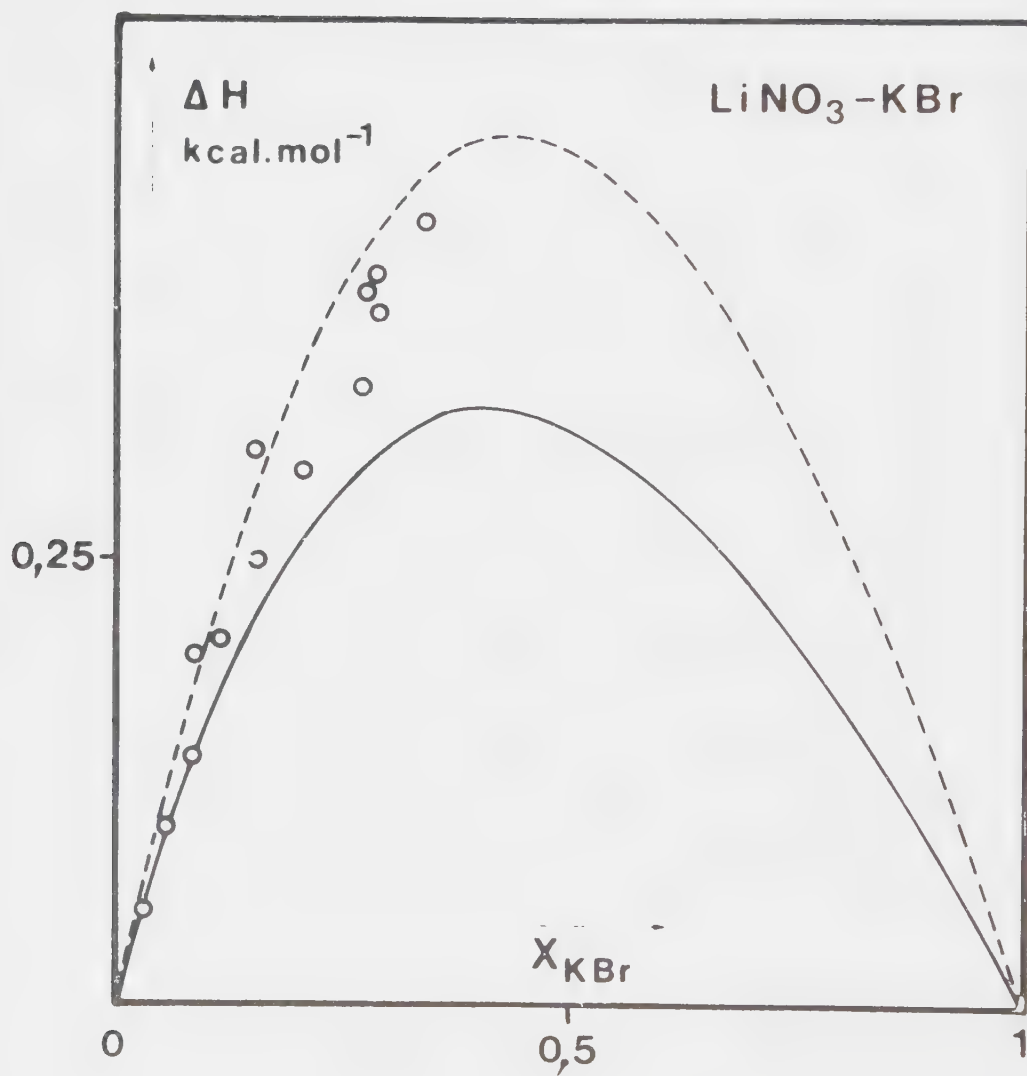


Nous obtenons

$$\Delta H_O = 4,52 \text{ kcal.}$$

alors que la valeur calculée à partir des données de la littérature est

$$\Delta H_O = 3,89 \text{ kcal.}$$



———— $\Delta H_0 = 3,89 \text{ kcal.}$

----- $\Delta H_0 = 4,52 \text{ kcal.}$

Figure III-35

A l'aide de cette nouvelle valeur de l'enthalpie d'échange, nous avons recalculé, en utilisant la formule d'estimation déjà utilisée auparavant, les enthalpies-intégrales et partielles - relatives à chacune des deux diagonales.

Nous avons reporté respectivement sur les figures III-35 et III-36 les résultats obtenus pour l'enthalpie intégrale de mélange des systèmes $\text{KBr} - \text{LiNO}_3$ et $\text{LiBr} - \text{KNO}_3$. Comme on peut le voir, les courbes obtenues par estimation, avec cette nouvelle valeur de ΔH_0 (4,52 kcal.), représentent de façon plus satisfaisante les résultats expérimentaux que précédemment ($\Delta H_0 = 3,89$ kcal.).

Cette amélioration se manifeste également en ce qui concerne les enthalpies partielles à dilution infinie, comme le montre le tableau III-30.

TABEAU III-30

Enthalpies partielles limites	Valeurs estimées avec $\Delta H_0 = 3,89$ kcal	Valeurs estimées avec $\Delta H_0 = 4,52$ kcal.	Valeurs expéri- mentales
$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KBr})} \right] (\text{LiNO}_3)$	1,83	2,46	2,55
$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{LiBr})} \right] (\text{KNO}_3)$	- 5,78	- 6,4	- 6,05

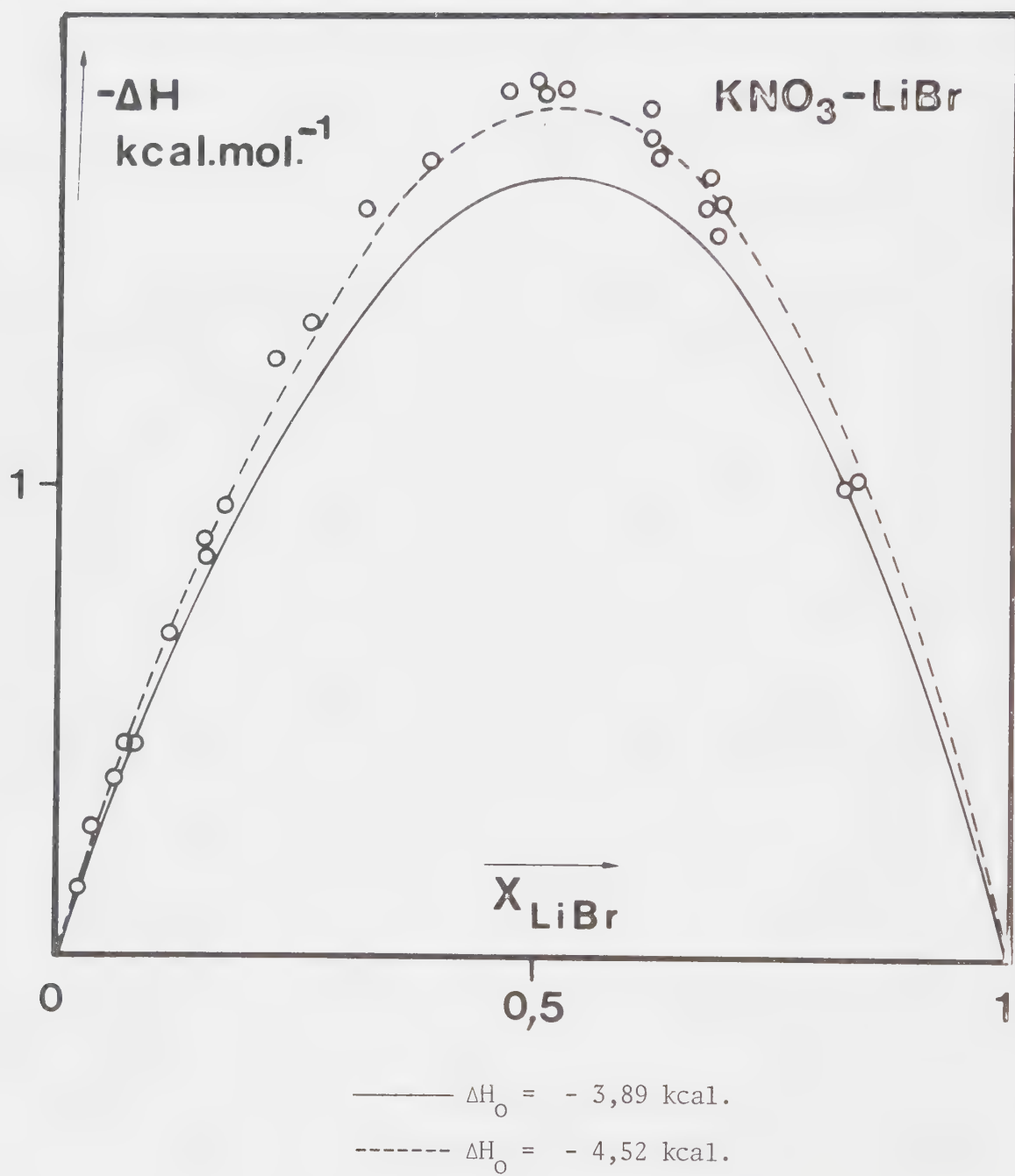
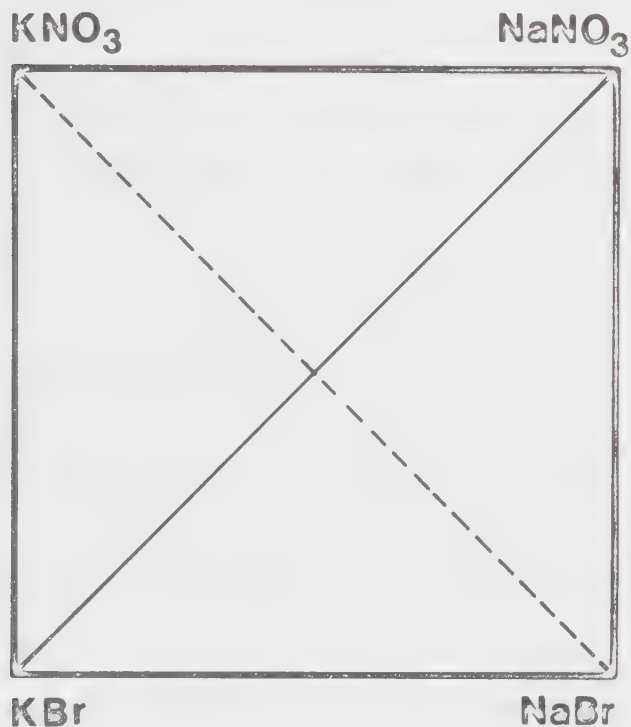


Figure III-36

II - SYSTEME RECIPROQUE (Na^+ , K^+ // NO_3^- , Br^-).

Le carré suivant schématise le système réciproque (Na^+ , K^+ // NO_3^- , Br^-)



Pour ce système, nous avons étudié les deux mélanges NaNO_3 - KBr et KNO_3 - NaBr qui en constituent les diagonales.

De la même manière que précédemment, nous avons calculé à l'aide des données du tableau III-31 (21,25,26,30) la variation de l'enthalpie libre ΔG_0 associée à la réaction d'échange :



$$\text{où } \Delta G_0 = \Delta H_0 - T \Delta S_0 = 1,3 - 2,25 \cdot 10^{-3} T \text{ kcal.}$$

Dans le cas du système présent, l'ordre de grandeur de l'enthalpie d'échange, ΔH_0 (1,3 kcal) nous interdit de confondre celle-ci avec l'enthalpie libre ΔG_0 , en négligeant les corrections apportées par les termes entropiques. Le signe de ΔG_0 varie avec la température et ce point sera discuté dans la partie relative à l'étude cryométrique.

Ce système réciproque constitue un exemple de système réversible, pour lequel la paire stable n'est pas la même suivant le domaine de température envisagé .

TABEAU III-31

<u>SELS</u>	$-\Delta H$ formation kcal.mol. ⁻¹	ΔH transition kcal.mol. ⁻¹	ΔH fusion kcal.mol. ⁻¹	ΔS formation kcal.mol. ⁻¹ °C
KBr	94,03	-	6,1 ⁽²⁶⁾	22,96
Na NO ₃	112,45	0,81	3,49 ⁽²⁶⁾	27,8
NaBr	86,333	-	6,24 ⁽²⁶⁾	20,79 ⁽²¹⁾
KNO ₃	118,78	1,3	2,8	31,81

1°) SYSTEME NITRATE DE SODIUM - BROMURE DE POTASSIUM.

Pour ce système, nous avons effectué des mesures microcalorimétriques pour diverses concentrations. Pour ces mesures, nous avons utilisé la méthode du bris d'ampoule.

- Solutions diluées.

Nous avons étudié le système $\text{NaNO}_3\text{-KBr}$, à 723 K sur le domaine de concentration suivant

$$0,0037 \leq X_{\text{KBr}} \leq 0,0166$$

A cette température le bromure de potassium est solide ($T_{\text{fus}} = 1007 \text{ K}$) alors que le nitrate de sodium est liquide ($T_{\text{fus}} = 579 \text{ K}$).

Nos résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau III-32 et représentés graphiquement sur la courbe III-37 .

TABEAU III-32

N°	Nombre de moles $\text{KBr} \times 10^3$	X_{KBr}	$\left[\Delta \bar{H}_{\text{KBr}} \right] (\text{NaNO}_3)$ kcal.mol^{-1}
1	0,532	0,0037	6,26
2	0,521	0,0049	6,21
3	0,938	0,0053	6,11
4	1,154	0,0060	6,51
5	1,062	0,0066	6,20
6	1,132	0,0077	6,42
7	0,753	0,0082	6,26
8	1,144	0,0095	5,96
9	0,887	0,0098	6,01
10	1,569	0,0124	5,90
11	1,655	0,0128	5,95
12	2,163	0,0166	6,08

La valeur limite trouvée pour l'enthalpie partielle limite de KBr solide dans NaNO_3 liquide est :

$$\left[\Delta \bar{H}_{\infty}^{< \text{KBr} >} \right] (\text{NaNO}_3) = 6,16 \pm 0,19 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

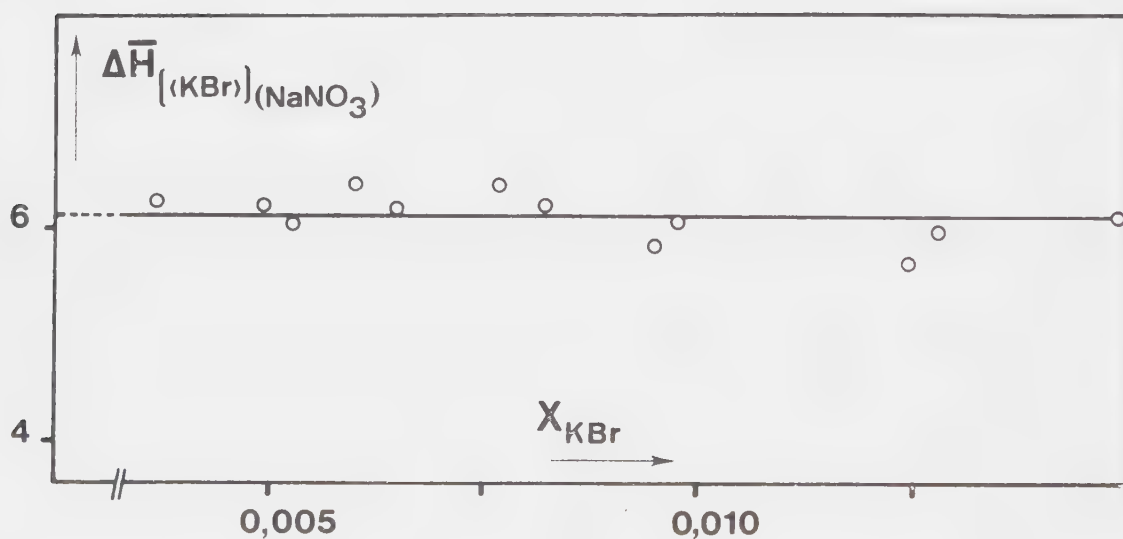


Figure III-37

Cette valeur est à comparer à celle de KLEPPA⁽³⁵⁾ obtenue à partir de quatre mesures indépendantes ($5,92 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

Cette valeur trouvée pour l'enthalpie partielle à dilution infinie de KBr solide dans NaNO_3 liquide permet d'évaluer cette même grandeur, mais en prenant comme état de référence le bromure de potassium

liquide, nous obtenons :

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KBr})} \right] (\text{NaNO}_3) = 0,86 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

en choisissant pour l'enthalpie de fusion du bromure de potassium à 723 K la valeur de $5,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (33). A l'aide du modèle en "ions entourés", il est possible d'évaluer l'enthalpie partielle à dilution infinie de KBr dans NaNO_3 , les deux sels étant référés à l'état liquide

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KBr})} \right] (\text{NaNO}_3) = \Delta H_0 + \left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KNO}_3)} \right] (\text{NaNO}_3) + \left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{NaBr})} \right] (\text{NaNO}_3)$$

ΔH_0 est l'enthalpie d'échange définie précédemment. Les deux termes enthalpiques binaires $\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KNO}_3)} \right] (\text{NaNO}_3)$ et $\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{NaBr})} \right] (\text{NaNO}_3)$ traduisent les interactions entre les ions Na^+ et K^+ d'une part et les ions Br^- et NO_3^- d'autre part. En prenant $\Delta H_0 = 1,3 \text{ kcal.}$ et les valeurs déterminées précédemment,

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KNO}_3)} \right] (\text{NaNO}_3) = - 0,49 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{NaBr})} \right] (\text{NaNO}_3) = + 0,36 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

nous trouvons pour l'enthalpie partielle à dilution infinie de KBr dans NaNO_3 :

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(\text{KBr})} \right] (\text{NaNO}_3) = 1,17 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Cette valeur est assez différente de notre résultat expérimental ($0,86 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Comme nous l'avons montré dans le cas du système précédent

la valeur calculée de cette enthalpie partielle limite est tributaire de celle de ΔH_O .

- Solutions concentrées.

Avec la même méthode expérimentale nous avons évalué les enthalpies de formation de ces mélanges en solution concentrée. Nos résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau III-33 et représentés sur la figure III-38.

Le point A, sommet de la courbe $\Delta H' = f(X_{KBr})$, correspond à la limite entre les domaines monophasé (région I) liquide et diphasé liquide-solide (région II). Les coordonnées du point A ($T = 723\text{ K}$, $X_{KBr} = 0,46$) sont en bon accord avec celles que nous pouvons relever sur le diagramme de phases de ce système (34)

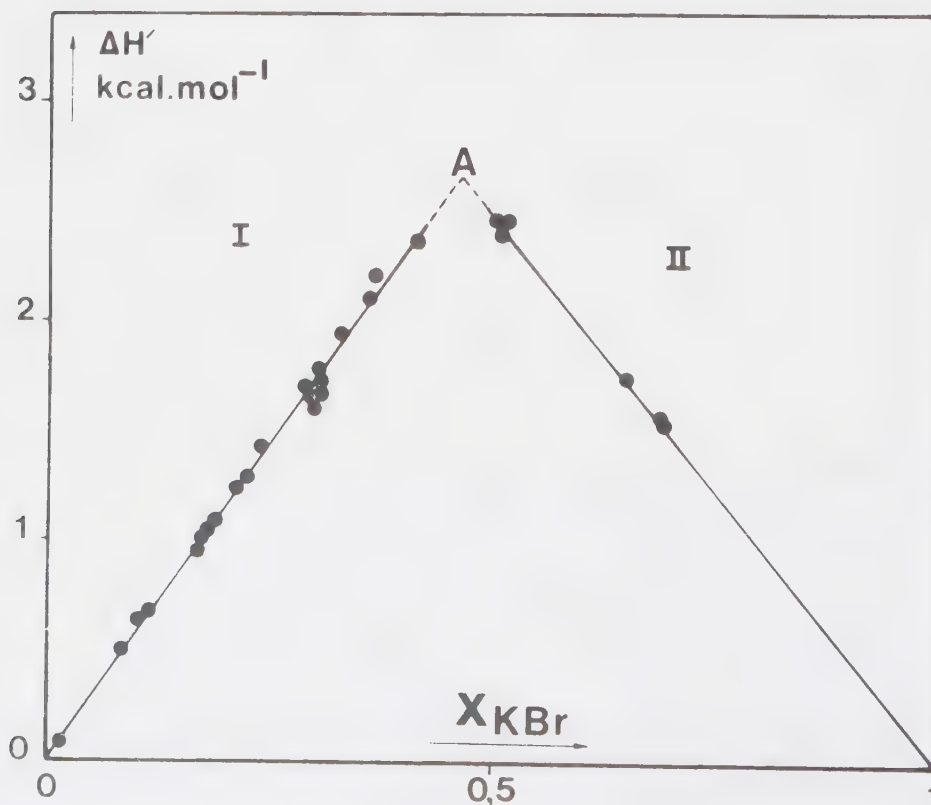


Figure III-38

TABLEAU III-33

N°	Nombre de moles de KBr x 10 ³	X _{KBr}	$\Delta H'$ kcal.mol ⁻¹
1	0,9380	0,0054	0,03
2	1,132	0,0077	0,05
3	2,163	0,0166	0,10
4	1,819	0,0871	0,51
5	0,7970	0,1034	0,60
6	2,491	0,1071	0,65
7	0,8430	0,1144	0,68
8	2,143	0,1685	0,98
9	0,676	0,1777	1,05
10	0,9775	0,1833	1,08
11	0,871	0,1876	1,10
12	1,584	0,2136	1,25
13	1,618	0,2176	1,31
14	0,6950	0,2378	1,44
15	0,7385	0,2890	1,68
16	1,831	0,2913	1,73
17	0,8255	0,2933	1,69
18	1,756	0,2954	1,67
19	1,732	0,3042	1,78
20	0,7230	0,3387	1,97
21	0,7885	0,3649	2,10
22	0,8660	0,3709	2,17
23	0,8905	0,4145	2,35
24	0,8800	0,5084	2,41
25	0,9819	0,5177	2,42
26	0,9263	0,5119	2,28
27	1,507	0,6563	1,72
28	2,079	0,6880	1,52

Dans le domaine I de la figure précédente, nous pouvons écrire,

$$\Delta H' = X \Delta H_{\text{fus. (KBr)}}^{723 \text{ K}} + \Delta H$$

En admettant que l'enthalpie de mélange ΔH est de la forme :

$$\Delta H = X_{\text{KBr}} (1 - X_{\text{KBr}}) (A + B X_{\text{KBr}}) ;$$

la limite du rapport $\Delta H'/X_{\text{KBr}}$ lorsque X_{KBr} tend vers zéro donne l'enthalpie partielle à dilution infinie de KBr solide dans NaNO_3 liquide. Le tableau III-34 et la figure III-39 consignent les valeurs calculées pour le rapport précédent. Par extrapolation nous trouvons :

$$X_{\text{KBr}} \rightarrow 0 \quad \left(\frac{\Delta H'}{X_{\text{KBr}}} \right) = 6,23 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

TABLEAU III-34

X_{KBr}	0,0054	0,0077	0,0166	0,0871	0,1034	0,1071
$\Delta H'/X_{\text{KBr}}$ kcal.mol ⁻¹	6,21	6,42	6,08	5,92	5,86	6,14
X_{KBr}	0,1144	0,1685	0,1777	0,1833	0,1877	0,2136
$\Delta H'/X_{\text{KBr}}$ kcal.mol ⁻¹	5,92	5,85	5,89	5,87	5,82	5,86
X_{KBr}	0,2176	0,2378	0,2890	0,2913	0,2933	0,2954
$\Delta H'/X_{\text{KBr}}$ kcal.mol ⁻¹	6,01	6,03	5,80	5,93	5,72	5,67
X_{KBr}	0,3042	0,3387	0,3649	0,3709	0,4145	
$\Delta H'/X_{\text{KBr}}$ kcal.mol ⁻¹	5,84	5,70	5,71	5,85	5,68	

Soit, en considérant que l'enthalpie de fusion du bromure de potassium à 723 K est égale à $5,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$, nous trouvons pour l'enthalpie partielle à dilution infinie de KBr, la valeur :

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}(\text{KBr}) \right] (\text{NaNO}_3) = A = 0,93 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

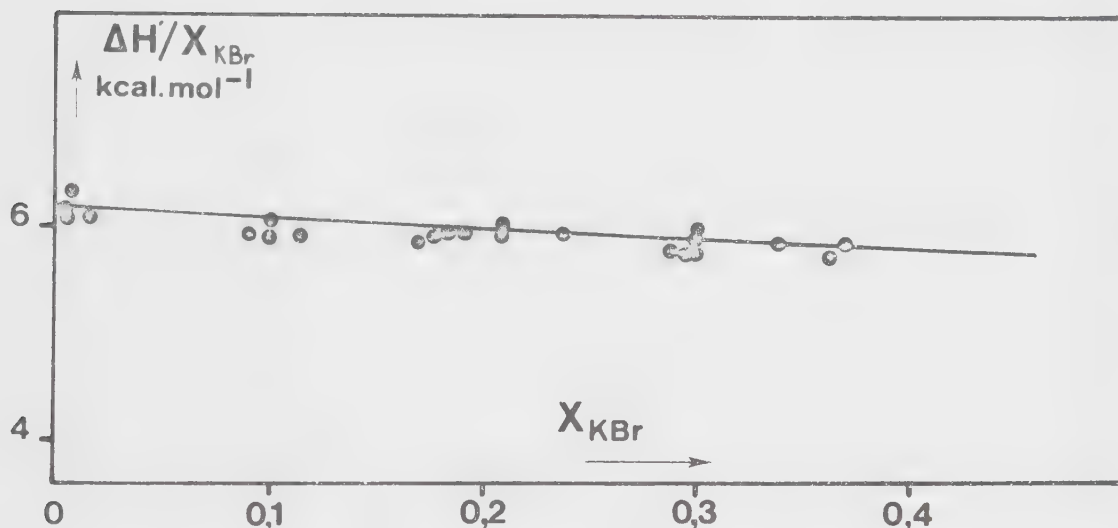


Figure III - 39

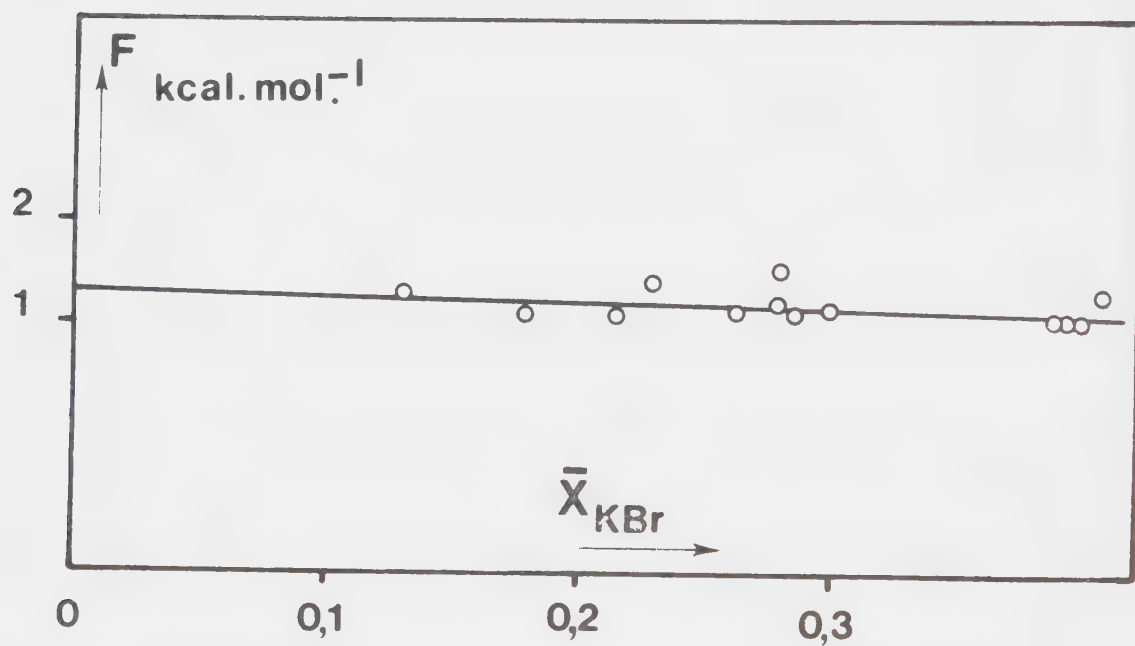
- Détermination expérimentale du facteur $(\Delta \bar{H}_{\text{NaNO}_3}^{\infty} - \Delta \bar{H}_{\text{KBr}}^{\infty})$.

Pour déterminer le facteur $(\Delta \bar{H}_{\text{NaNO}_3}^{\infty} - \Delta \bar{H}_{\text{KBr}}^{\infty})$ nous avons réalisé des mesures de dilution (Figure III-40, tableau III-35). La valeur trouvée ($-1,28 \pm 0,34 \text{ kcal.mol}^{-1}$) pour la limite du rapport

$\Delta (\Delta H/X_{\text{KBr}}) / \Delta X_{\text{KBr}}$ lorsque X_{KBr} tend vers zéro conduit à la valeur de $-0,35 \text{ kcal}$ pour le facteur $(\Delta \bar{H}_{\text{NaNO}_3}^{\infty} - \Delta \bar{H}_{\text{KBr}}^{\infty}) = B$; soit

pour l'enthalpie de mélange :

$$\Delta H = X_{\text{KBr}} X_{\text{NaNO}_3} (0,93 - 0,35 X_{\text{KBr}}) \text{ kcal.mol}^{-1}$$



$$F = - \Delta (\Delta H / X_{\text{KBr}}) / \Delta X_{\text{KBr}}$$

Figure III-40

TABLEAU III-35

N°	Nombre de moles KBr x 10 ³	X _{KBr}	$-\Delta \frac{\Delta H}{X_{KBr}} / \Delta X_{KBr}$ kcal.mol ⁻¹
1	6,322	0,1324	1,25
2	14,464	0,1545	1,25
3	17,828	0,1798	1,03
4	16,805	0,2146	1,04
5	28,814	0,2298	1,40
6	21,891	0,2637	1,10
7	21,870	0,2801	1,19
8	25,930	0,2809	1,51
9	28,814	0,2872	1,11
10	34,285	0,3938	1,02
11	33,267	0,3956	1,02
12	40,699	0,4010	1,10
13	40,207	0,4059	1,01
14	40,298	0,4162	1,33

Nous pouvons donc estimer l'enthalpie de mélange sur tout le domaine de concentration ; ces résultats sont portés sur la figure III-41 (courbe I) ; nous y avons aussi porté nos résultats expérimentaux d'enthalpie de mélange ramenés à un état de référence liquide en prenant pour l'enthalpie de fusion de KBr à 723 K la valeur 5,3 kcal.mol⁻¹ (tableau III-36).

Comme on peut le constater, la courbe calculée représente de manière satisfaisante les résultats expérimentaux et en particulier permet de rendre compte de la dissymétrie de l'enthalpie de mélange trouvée expérimentalement ; ceci n'était pas possible à l'aide d'un modèle de solution plus simple tel que par exemple le modèle des solutions strictement régulières : à titre de comparaison, nous avons reporté sur la figure III-41 la courbe (courbe II) obtenue avec cette hypothèse.

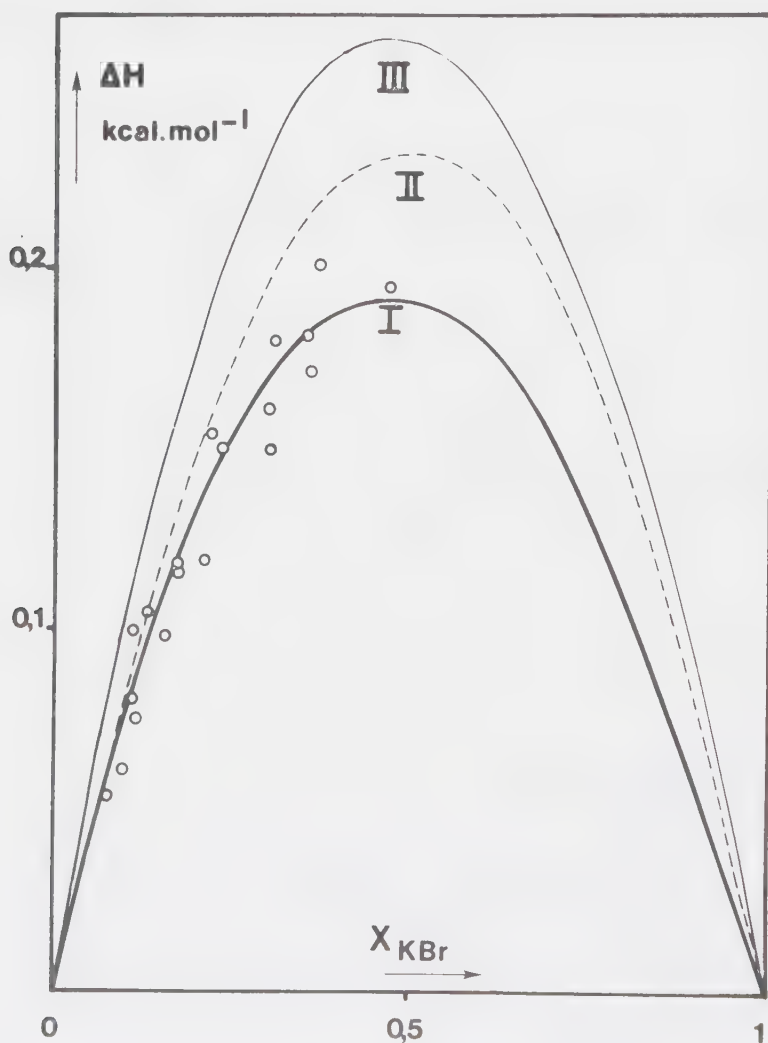


Figure III-41

TABLEAU III-36

X_{KBr}	0,0871	0,1034	0,1071	0,1144	0,1685	0,1777
ΔH kcal.mol^{-1}	0,05	0,06	0,10	0,07	0,09	0,10

X_{KBr}	0,1833	0,1876	0,2136	0,2176	0,2378	0,2890
ΔH kcal.mol^{-1}	0,11	0,11	0,12	0,16	0,15	0,16

X_{KBr}	0,2913	0,2933	0,3042	0,3387	0,3649	0,3709
ΔH kcal.mol^{-1}	0,18	0,14	0,15	0,18	0,17	0,20

Il est possible d'autre part, d'estimer cette même grandeur à partir d'une relation issue du modèle en " ions entourés " avec l'hypothèse d'une répartition complètement désordonnée (voir chapitre I) ; pour le système $\text{KBr} - \text{NaNO}_3$, l'enthalpie de mélange s'écrit :

$$\Delta H = X_{\text{KBr}} X_{\text{NaNO}_3} \Delta H_o + X_{\text{KBr}} \left[\Delta H_{\text{K}} (\text{NO}_3, \text{Br}) + \Delta H_{\text{Br}} (\text{Na}, \text{K}) \right]$$

$$+ X_{\text{NaNO}_3} \left[\Delta H_{\text{Na}} (\text{NO}_3, \text{Br}) + \Delta H_{\text{NO}_3} (\text{Na}, \text{K}) \right]$$

La courbe obtenue au moyen de la formule d'estimation précédente - Figure III - 41 (courbe III) s'écarte sensiblement de la courbe expérimentale. En général, lorsque les systèmes binaires à ion commun sont à faible interaction, comme c'est le cas ici, le terme ΔH_o joue un rôle prépondérant et son incertitude affecte considérablement l'estimation de l'enthalpie de mélange.

L'estimation de l'enthalpie de mélange que nous venons de faire, supposait une répartition désordonnée des ions sur leurs sous-réseaux respectifs.

La prise en considération d'un écart à une distribution désordonnée - répartition quasichimique des ions - se traduit par un terme supplémentaire dans l'expression donnant l'enthalpie de mélange.

La formule établie au moyen du modèle en "ions entourés" s'écrit pour le système $\text{NaNO}_3 - \text{KBr}$:

$$\Delta H = (\Delta H)_{\text{des}} - X_{\text{KBr}}^2 X_{\text{NaNO}_3}^2 \frac{(\Delta H_o)^2}{2z'RT}$$

où $(\Delta H)_{\text{des}}$ est l'enthalpie de mélange obtenue avec l'hypothèse d'une répartition désordonnée, z' est le nombre de coordination moyen anion-cation que nous prendrons ici égal à 5.

Nous avons déjà signalé que ce terme d'excès, qui traduit l'écart à une distribution désordonnée est tout à fait analogue à celui obtenu à partir de la théorie S.I.C.

Dans le cas de ce système, cet effet d'ordre est relativement faible puisqu'il atteint une valeur maximale de 3 % en sommet de courbe.

2°) SYSTEME NITRATE DE POTASSIUM - BROMURE DE SODIUM.

Ce système constitue l'autre diagonale du système réciproque (K^+ , Na^+ // NO_3^- , Br^-). A la température expérimentale (723 K) le nitrate de potassium est liquide ($T_{fus} = 607$ K), tandis que le bromure de sodium est solide ($T_{fus} = 1020$ K). Nous avons effectué des mesures calorimétriques sur les domaines de concentration suivants :

$$6 \cdot 10^{-3} < X_{NaBr} < 74 \cdot 10^{-2}$$

la méthode expérimentale est le bris d'ampoule.

Solutions diluées.

Les résultats relatifs à quinze mesures indépendantes rassemblés dans le Tableau III - 37 (voir aussi Figure III - 42) nous permettent d'évaluer l'enthalpie à dilution infinie du bromure de sodium solide dans le nitrate de potassium.

Nous trouvons :

$$\left[\Delta \bar{H}_{<NaBr>}^{\infty} \right] (KNO_3) = 4,75 \pm 0,23 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

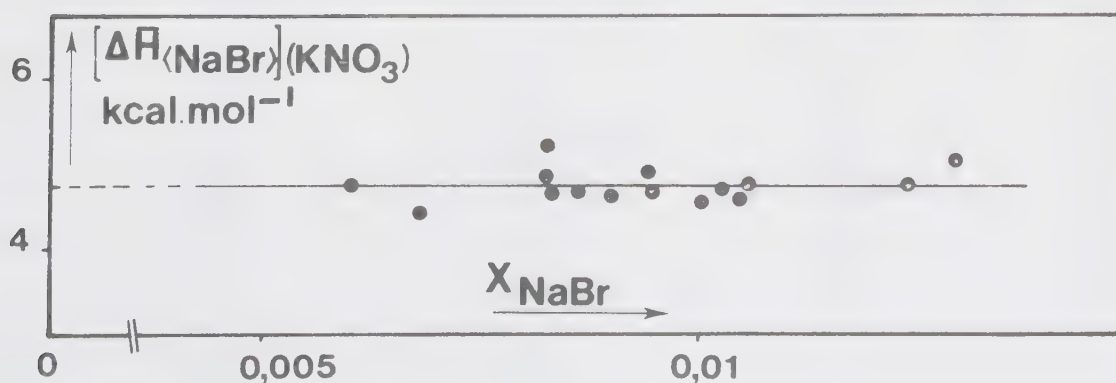


FIGURE III-42

A l'aide de la formule d'estimation déjà utilisée nous trouvons cette même grandeur

$$\left[\Delta \bar{H}_{<\text{NaBr}>}^{\infty} \right] (\text{KNO}_3) = 4 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

La différence entre ces deux valeurs est vraisemblablement due à l'incertitude sur ΔH_0 .

Pour calculer à partir de notre résultat expérimental l'enthalpie partielle à dilution infinie de NaBr liquide sous-refroidi dans KNO_3 , nous devons tenir compte de l'enthalpie de fusion du bromure de sodium à 723 K.

- Avec la valeur fournie par KLEPPA ⁽³³⁾, (5,74 kcal.mol.⁻¹) nous trouvons :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaBr})}^{\infty} \right] (\text{KNO}_3) = - 0,99 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

- Avec la valeur de $\Delta H_{\text{fus NaBr}}^{723 \text{ K}}$ calculée à partir des données critiques de KELLEY ⁽²⁵⁾ (5,65 kcal.mol.⁻¹) nous avons :

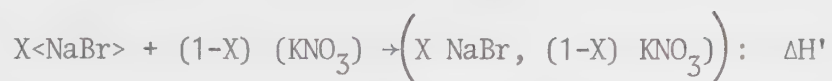
$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaBr})}^{\infty} \right] (\text{KNO}_3) = 0,90 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

TABLEAU III - 37

N°	Nombre de moles de NaBr x 10 ³	X _{NaBr}	$\left[\Delta \bar{H}_{<\text{NaBr}>} \right]_{-1} (\text{KNO}_3)$ kcal.mol
1	0,761	0,0060	4,72
2	0,698	0,0068	4,37
3	1,011	0,0082	5,30
4	0,656	0,0082	4,84
5	0,722	0,0083	4,64
6	0,727	0,0086	4,70
7	0,901	0,0090	4,59
8	0,808	0,0094	4,94
9	0,947	0,0095	4,64
10	0,947	0,0101	4,54
11	1,299	0,0103	4,69
12	0,897	0,0105	4,55
13	0,759	0,0106	4,78
14	1,406	0,0125	4,74
15	0,992	0,0129	5,09

Solutions concentrées.

La variation d'enthalpie $\Delta H'$ déterminée au microcalorimètre est celle qui correspond à la réaction :



Les résultats expérimentaux sont portés sur la Figure III - 43 et dans le Tableau III - 38.

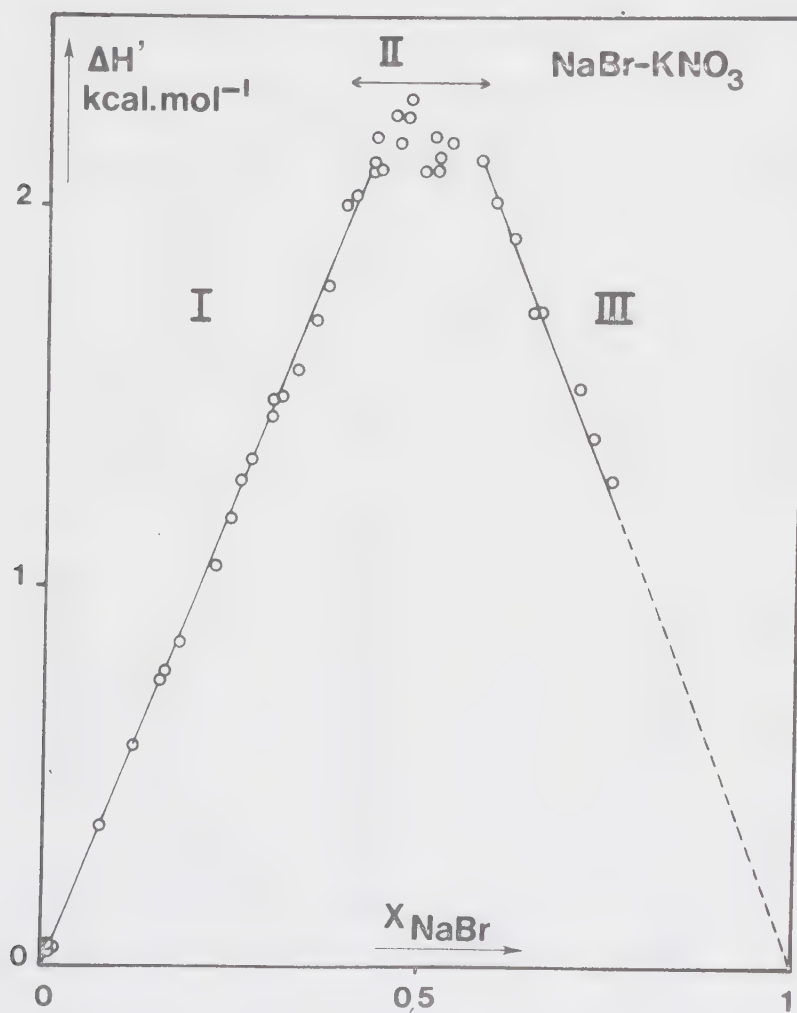


FIGURE III - 43

L'allure générale de la courbe $\Delta H' = f(X_{\text{NaBr}})$ est différente de celle obtenue précédemment, nous pouvons y distinguer trois régions principales (I, II, III). Sur le domaine $0 < X_{\text{NaBr}} < 0,40$ le mélange est monophasé liquide. Aux environs de la valeur $X_{\text{NaBr}} = 0,41$ nous ne trouvons aucun point caractéristique indiquant la limite d'existence du domaine monophasé proposée à cette température par NYANKOVSKAYA ⁽³⁴⁾. Entre les fractions molaires $X_{\text{NaBr}} = 0,41$ et $X_{\text{NaBr}} = 0,57$, région II, les résultats obtenus pour l'enthalpie de formation $\Delta H'$ présentent une dispersion importante. Ces résultats calorimétriques nous amènent à penser que le diagramme de phase du mélange étudié est plus complexe que celui proposé par certains auteurs ⁽³⁴⁾. Nous avons donc étudié ce système par analyse thermique. (Voir partie II de ce même chapitre).

TABLEAU III - 38

N°	Nombre de moles de NaBr x 10 ³	X _{NaBr}	$\Delta H'$ kcal.mol. ⁻¹
1	0,947	0,0101	0,04
2	1,299	0,0103	0,05
3	0,897	0,0105	0,05
4	0,759	0,0106	0,05
5	1,406	0,0125	0,06
6	0,804	0,0788	0,37
7	1,152	0,1194	0,58
8	1,126	0,1539	0,77
9	1,145	0,1610	0,78
10	1,622	0,1802	0,85
11	1,399	0,2315	1,15
12	1,505	0,2507	1,20
13	2,020	0,2607	1,29
14	1,195	0,2738	1,34
15	1,911	0,3016	1,45

TABLEAU III - 38

(suite)

16	1,119	0,3050	1,50
17	1,755	0,3147	1,52
18	1,585	0,3375	1,57
19	1,724	0,3611	1,70
20	1,746	0,3778	1,79
21	1,726	0,3989	2,01
22	1,303	0,4117	2,03
23	1,910	0,4358	2,10
24	1,244	0,4379	2,09
25	1,724	0,4380	2,12
26	1,663	0,4497	2,09
27	1,830	0,4660	2,24
28	1,492	0,4719	2,17
29	1,567	0,4815	2,23
30	1,484	0,4823	2,28
31	1,621	0,5159	2,19
32	1,859	0,5204	2,13
33	2,229	0,5221	2,10
34	2,390	0,5377	2,16
35	2,736	0,5767	2,13
36	2,124	0,5953	2,01
37	2,722	0,6168	1,91
38	2,214	0,6512	1,72
39	2,757	0,6563	1,73
40	2,863	0,7104	1,53
41	2,622	0,7316	1,40

Avec les résultats obtenus sur le domaine monophasé liquide-région I, nous avons calculé la valeur du rapport $\Delta H'/X_{\text{NaBr}}$ (Tableau III-39 et Figure III-44) et évalué sa limite lorsque X_{NaBr} tend vers zéro :

$$\lim_{X_{\text{NaBr}} \rightarrow 0} (\Delta H'/X_{\text{NaBr}}) = 4,69 \pm 0,14 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Cette valeur limite donne pour l'enthalpie partielle à dilution infinie de NaBr liquide dans KNO_3 la valeur de $-1,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$; valeur en bon accord avec celle déjà déterminée directement ($-0,99 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

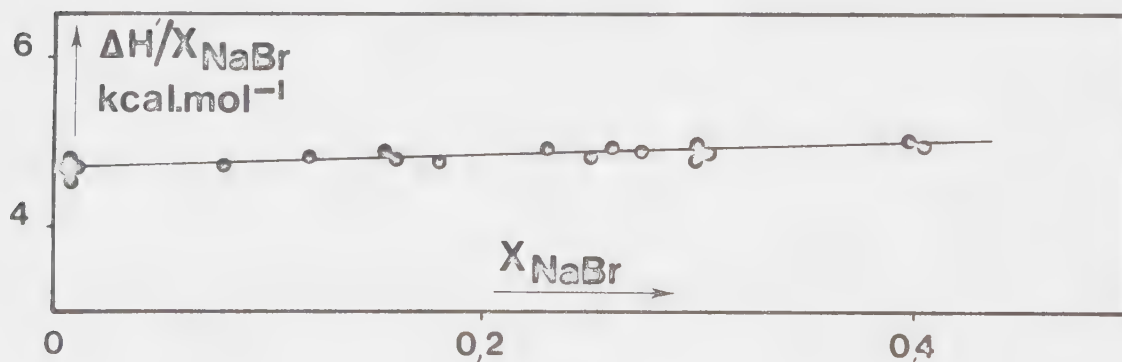


FIGURE III - 44

TABLEAU III - 39

X_{NaBr}	0,0101	0,0103	0,0105	0,0106	0,0125	0,0788
$\Delta H' / X_{\text{NaBr}}$ kcal.mol. ⁻¹	4,54	4,69	4,55	4,78	4,74	4,72
X_{NaBr}	0,1194	0,1539	0,1610	0,1802	0,2315	
$\Delta H' / X_{\text{NaBr}}$ kcal.mol. ⁻¹	4,88	4,99	4,83	4,72	4,99	
X_{NaBr}	0,2507	0,2607	0,2738	0,3016		
$\Delta H' / X_{\text{NaBr}}$ kcal.mol. ⁻¹	4,79	4,93	4,90	4,79		
X_{NaBr}	0,3050	0,3174	0,3989	0,4118		
$\Delta H' / X_{\text{NaBr}}$ kcal.mol. ⁻¹	4,92	4,83	5,03	4,93		

Détermination expérimentale du facteur $(\Delta \bar{H}_{\text{KNO}_3}^{\infty} - \Delta \bar{H}_{\text{NaBr}}^{\infty})$

Nous avons mesuré les variations d'enthalpie créées par l'introduction de faibles quantités de KNO_3 dans un mélange ($\text{NaBr} - \text{KNO}_3$).

Les valeurs du rapport $\frac{\Delta(\Delta H/X_{\text{NaBr}})}{\Delta X_{\text{NaBr}}}$ sont portées en fonction de la fraction molaire moyenne $\bar{X}_{\text{NaBr}}$ dans le Tableau III - 40 et la Figure III - 45.

TABLEAU III - 40

N°	Nombre de moles NaBr x 10 ³	$\bar{X}_{\text{NaBr}}$	$\Delta(\frac{\Delta H}{X_{\text{NaBr}}}) / \Delta X_{\text{NaBr}}$ kcal.mol. ⁻¹
1	1,445	0,1189	0,79
2	2,679	0,1449	0,95
3	1,439	0,1462	0,98
4	1,956	0,1844	1,01
5	9,956	0,1883	1,17
6	6,930	0,1894	1,06
7	10,886	0,2135	1,29
8	5,740	0,2211	1,18
9	7,894	0,2365	1,26
10	22,742	0,2873	1,19
11	24,988	0,3284	1,26
12	28,530	0,3346	1,24
13	34,017	0,3627	1,23
14	31,270	0,3868	1,42
15	30,874	0,3865	1,27

A la limite lorsque $X_{\text{NaBr}} \rightarrow 0$ nous trouvons

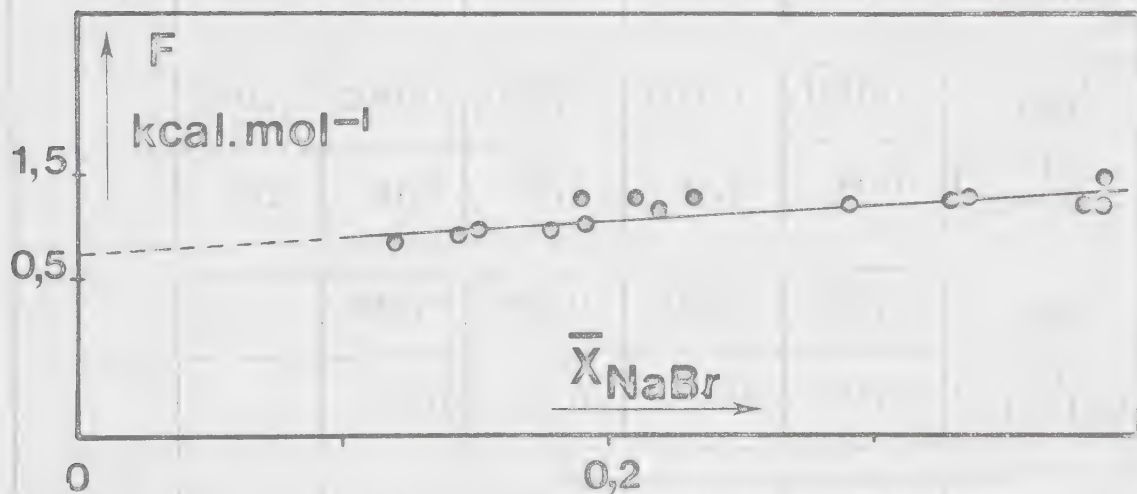
$$\lim_{\bar{X}_{\text{NaBr}} \rightarrow 0} \frac{\Delta(\Delta H/X_{\text{NaBr}})}{\Delta X_{\text{NaBr}}} = 0,79 \pm 0,16 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

d'où pour B la valeur : $B = (\Delta H_{KNO_3}^{\infty} - \Delta H_{NaBr}^{\infty}) = -0,26 \text{ kcal.mol}^{-1}$

L'enthalpie de mélange de ce système est donc donnée par

l'expression :

$$\Delta H = X_{NaBr} X_{KNO_3} (-1,05 - 0,26 X_{NaBr}) \text{ kcal.mol}^{-1}$$



$$F = \Delta \left(\frac{\Delta H}{X_{NaBr}} \right) / \Delta X_{NaBr}$$

FIGURE III-45

Sur la Figure III - 46 (courbe II) nous avons représenté l'enthalpie de mélange à toute concentration, calculée à partir de la formule précédente. Sur cette même figure se trouvent aussi nos résultats expérimentaux ramenés à un état de référence liquide en prenant pour $\Delta H_{\text{fus}}^{723 \text{ K}}(\text{NaBr})$ la valeur $5,74 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ (33) (Tableau III - 41).

TABLEAU III - 41

X_{NaBr}	0,0101	0,0103	0,0105	0,0106	0,0125	0,0788
$-\Delta H$ kcal.mol.^{-1}	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,08
X_{NaBr}	0,1194	0,1539	0,1610	0,1802	0,2315	
$-\Delta H$ kcal.mol.^{-1}	0,10	0,11	0,12	0,18	0,17	
X_{NaBr}	0,2507	0,2607	0,2738	0,3016		
$-\Delta H$ kcal.mol.^{-1}	0,23	0,21	0,23	0,28		
X_{NaBr}	0,3050	0,3147	0,3989	0,4117		
$-\Delta H$ kcal.mol.^{-1}	0,25	0,28	0,28	0,33		

Nous constatons que nos résultats expérimentaux sont représentés d'une manière satisfaisante par la formule trouvée précédemment.

A titre de comparaison, nous avons reporté sur cette même figure III - 46 (courbe I) la courbe représentant l'enthalpie de mélange obtenue dans l'hypothèse simplifiée de régularité de la solution :

$$\Delta H = X_{\text{NaBr}} X_{\text{KNO}_3} \Delta \bar{H}_{\text{NaBr}}^{\infty}$$

Il est possible d'estimer l'enthalpie de mélange comme nous l'avons déjà fait pour la diagonale $\text{KBr} - \text{NaNO}_3$, au moyen de la formule issue du modèle en "ions entourés" :

$$\Delta H = - X_{\text{KNO}_3} X_{\text{NaBr}} \Delta H_o + X_{\text{KNO}_3} \left[\Delta H_{\text{K}(\text{NO}_3, \text{Br})} + \Delta H_{\text{NO}_3(\text{Na}, \text{K})} \right] \\ + X_{\text{NaBr}} \left[\Delta H_{\text{Na}(\text{NO}_3, \text{Br})} + \Delta H_{\text{Br}(\text{Na}, \text{K})} \right]$$

Comme on pouvait s'y attendre après l'étude de la première diagonale du

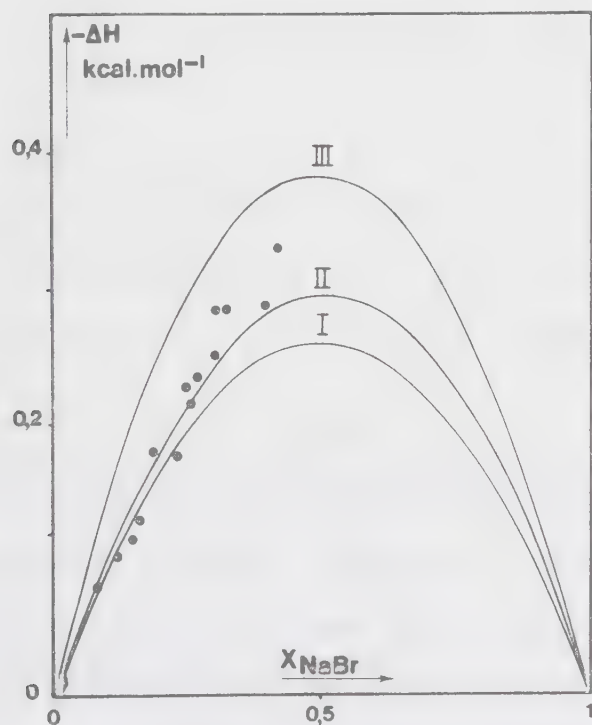


FIGURE III - 46

systeme réciproque, on peut noter une différence sensible entre courbe expérimentale et courbe estimée - Figure III-46 (courbe III).

Dans le cas où l'on tient compte d'un écart à une répartition désordonnée, le terme supplémentaire intervenant dans la formulation de l'enthalpie de mélange est identique à celui trouvé pour l'autre diagonale et représente par conséquent 3 % de la valeur maximale de l'en-

thalpie de mélange.

3°) INFLUENCE DU CHOIX DE ΔH_O LORS DE L'ESTIMATION DES

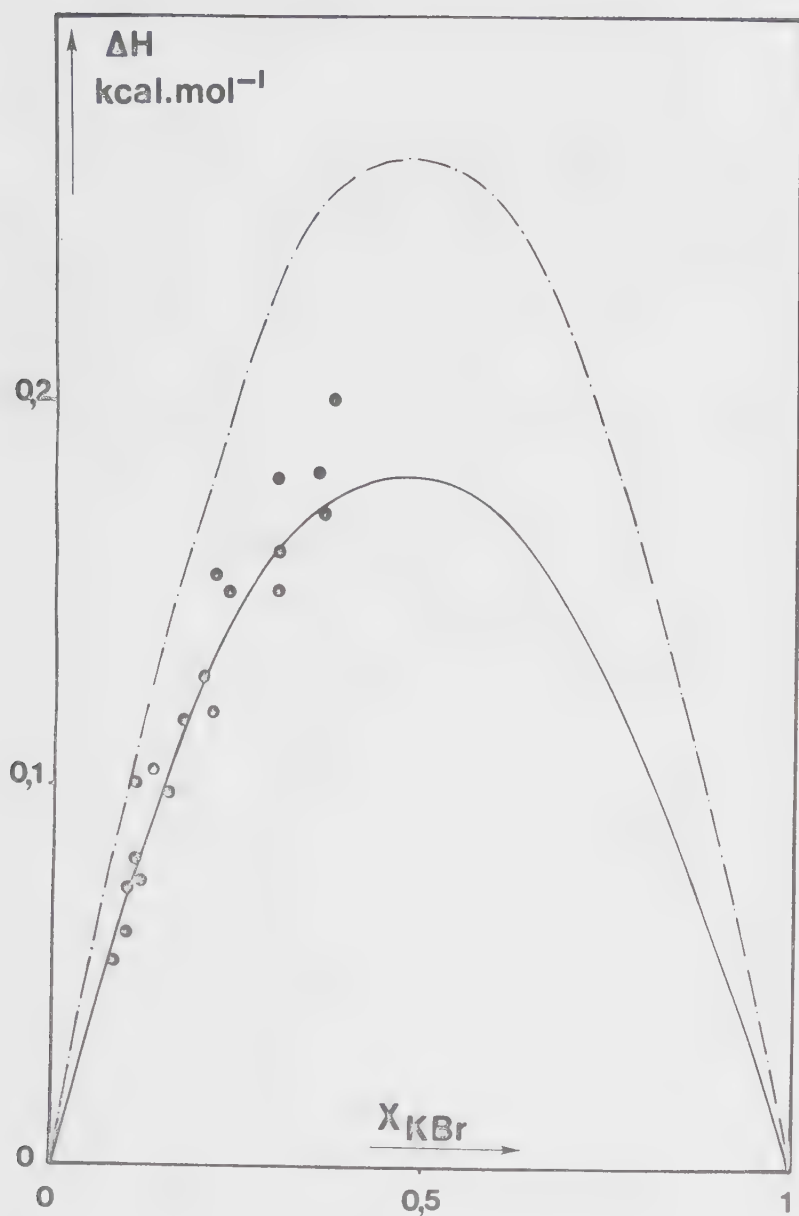
ENTHALPIES DE MELANGE.

Dans le cas des systèmes KBr - NaNO_3 et NaBr - KNO_3 , diagonales du mélange réciproque (Na^+ , K^+ // NO_3^- , Br^-) comme dans celui des diagonales du système réciproque (Li^+ , K^+ // NO_3^- , Br^-) l'écart entre les courbes estimées et les résultats expérimentaux de l'enthalpie de mélange peut être dû à l'incertitude affectant le terme ΔH_O . De la même manière que précédemment, nous avons recalculé ce terme ΔH_O à 723 K en utilisant nos résultats expérimentaux relatifs aux deux diagonales. Ainsi, nous obtenons pour ΔH_O , la valeur :

$$\Delta H_O = 0,97 \text{ kcal.}$$

A l'aide de cette nouvelle valeur de l'enthalpie d'échange, nous avons recalculé, à l'aide de la formule d'estimation utilisée auparavant, les enthalpies - intégrales et partielles - relatives à chacune des deux diagonales.

Nous avons reporté respectivement sur les Figures III - 47 et III - 48 les résultats obtenus pour l'enthalpie intégrale de mélange des systèmes KBr - NaNO_3 et NaBr - KNO_3 . Comme on peut le voir les courbes obtenues par estimation, avec cette nouvelle valeur de ΔH_O (0,97 kcal.), représentent de façon plus satisfaisante les résultats expérimentaux que précédemment ($\Delta H_O = 1,30 \text{ kcal.}$).



$\text{---} \text{---} \text{---} \Delta H_0 = 1,3 \text{ kcal.}$
 $\text{---} \bigcirc \text{---} \Delta H_0 = 0,97 \text{ kcal.}$

FIGURE III - 47

Cette amélioration se manifeste également en ce qui concerne les enthalpies partielles à dilution infinie, comme le montre le Tableau III - 42

TABLEAU III - 42

Enthalpies partielles limites.	Valeurs estimées avec $\Delta H_O = 1,3 \text{ kcal.}$	Valeurs estimées avec $\Delta H_O = 0,97 \text{ kcal.}$	Valeurs expérimentales
$[\Delta \bar{H}^\infty_{(\text{KBr})}] (\text{NaNO}_3)$	1,17	0,84	0,86
$[\Delta \bar{H}^\infty_{(\text{NaBr})}] (\text{KNO}_3)$	- 1,47	- 1,14	- 0,99

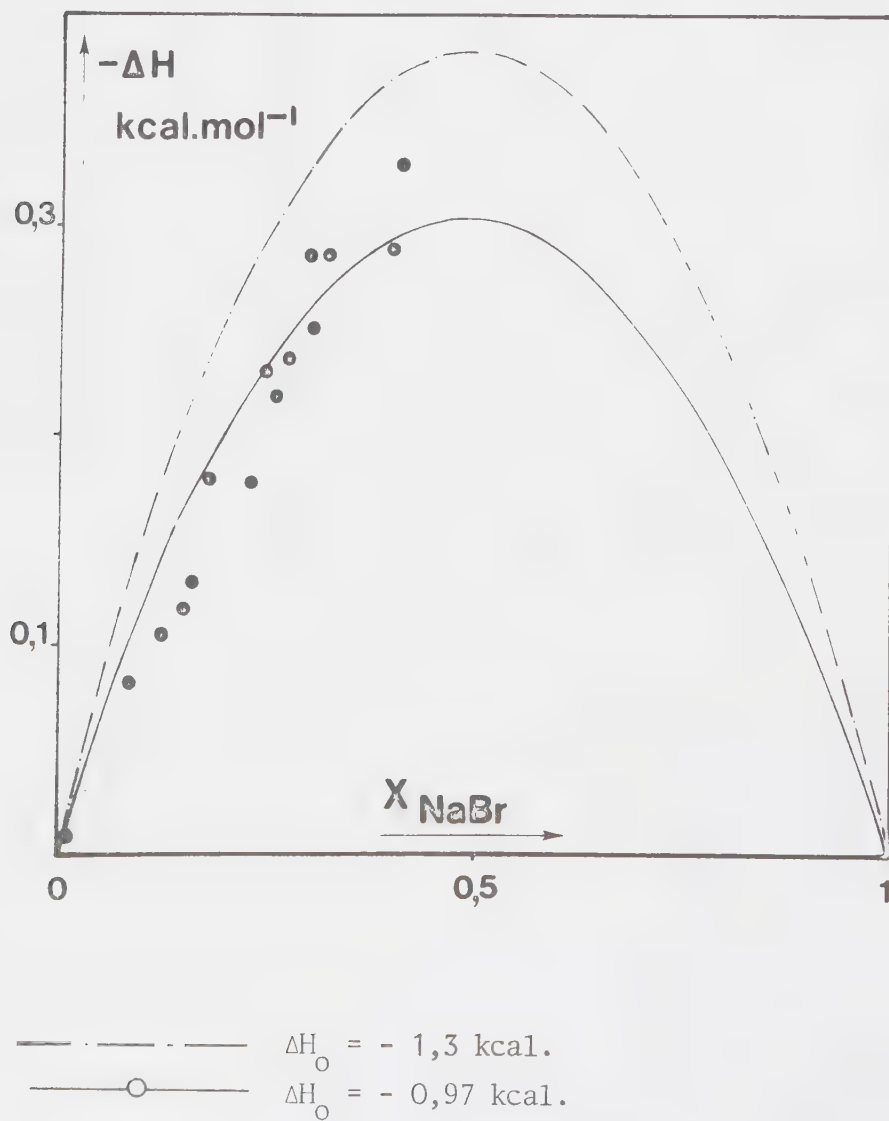
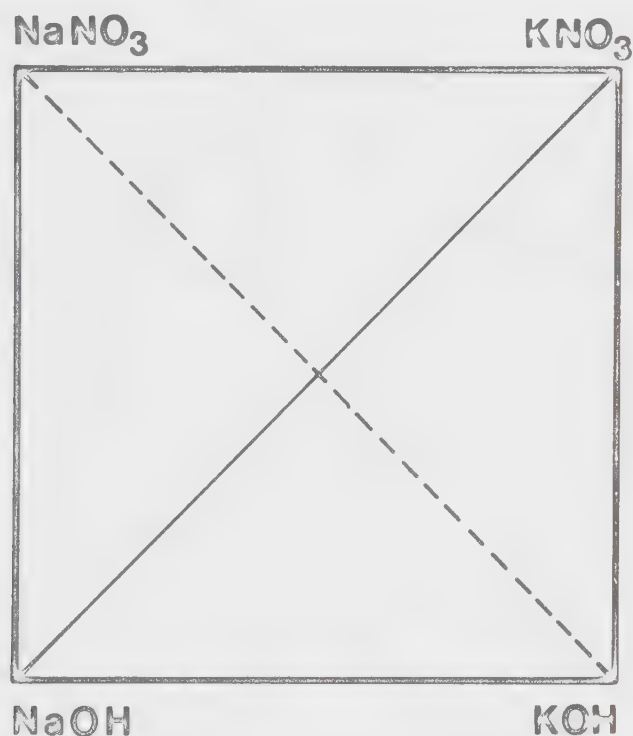


FIGURE III - 48

III - SYSTEME RECIPROQUE (Na^+ , K^+ // OH^- , NO_3^-)

Nous avons étudié par microcalorimétrie les deux diagonales, $\text{NaOH} - \text{KNO}_3$ et $\text{KOH} - \text{NaNO}_3$ du mélange réciproque (Na^+ , K^+ // OH^- , NO_3^-). La méthode expérimentale est celle du creuset suspendu. A la température choisie (693 K) les mélanges obtenus sont liquides à toutes concentrations ⁽²⁴⁾. Nous schématisons ce système par le carré suivant.



Il n'est pas possible, comme nous l'avons fait pour les deux mélanges réciproques précédents, de calculer l'enthalpie libre ΔG_0 associée à la réaction d'échange à l'état liquide :



en effet l'entropie de formation des hydroxydes de sodium et potassium n'est pas connue. Nous avons donc assimilé cette grandeur à l'enthalpie d'échange ΔH_O ; ce qui revient à supposer que les chaleurs spécifiques des corps réagissant sont les mêmes que celles des corps produits.

A l'aide des données du Tableau III - 43 (22,30,49) nous trouvons pour la variation d'enthalpie associée à la réaction d'échange précédente :

$$\Delta H_O = 5,78 \text{ kcal.}$$

TABEAU III - 43

Sels	$-\Delta H_{\text{formation}}$ kcal.mol. ⁻¹	$\Delta H_{\text{transition}}$ kcal.mol. ⁻¹	ΔH_{fusion} kcal.mol. ⁻¹
NaOH	101,99	1,52 (22)	1,52 (22)
KNO ₃	117,76	2,8	1,3
KOH	102,01	1,83 (49)	1,5 (49)
NaNO ₃	112,45	3,49	0,81

Ces considérations indiquent que le système réciproque ($\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{OH}^-, \text{NO}_3^-$) est irréversible. Le mélange NaOH - KNO₃ en constitue la diagonale stable, le mélange KOH - NaNO₃ la diagonale instable.

1°) SYSTEME HYDROXYDE DE SODIUM - NITRATE DE POTASSIUM.

Nous avons étudié le mélange NaOH - KNO₃ en solutions très diluées d'une part et en solutions concentrées d'autre part.

Solutions diluées.

Le Tableau III - 44 et la Figure III - 49 rassemblent les résultats obtenus pour des solutions très diluées en nitrate de potassium ; par extrapolation, nous obtenons pour l'enthalpie partielle à dilution infinie du nitrate de potassium dans l'hydroxyde de sodium la valeur :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{KNO}_3)}^\infty \right] (\text{NaOH}) = 6,47 \pm 0,22 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

TABLEAU III - 44

N°	Nombre de moles de $\text{KNO}_3 \cdot 10^3$	X_{KNO_3}	$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{KNO}_3)}^\infty \right] (\text{NaOH})$ kcal.mol. ⁻¹
1	0,426	0,0034	6,65
2	0,436	0,0036	6,45
3	0,509	0,0041	6,53
4	0,515	0,0041	6,30
5	0,530	0,0042	6,40
6	0,491	0,0048	6,27
7	0,499	0,0049	6,90
8	0,520	0,0050	6,27

Cette enthalpie partielle limite peut être estimée à l'aide de la relation d'estimation établie au chapitre I :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{KNO}_3)}^\infty \right] (\text{NaOH}) = \Delta H_{\text{O}} + \left[\Delta \bar{H}_{(\text{KOH})}^\infty \right] (\text{NaOH}) + \left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaNO}_3)}^\infty \right] (\text{NaOH})$$

Les deux enthalpies spécifiquement binaires y figurant sont déjà déterminées

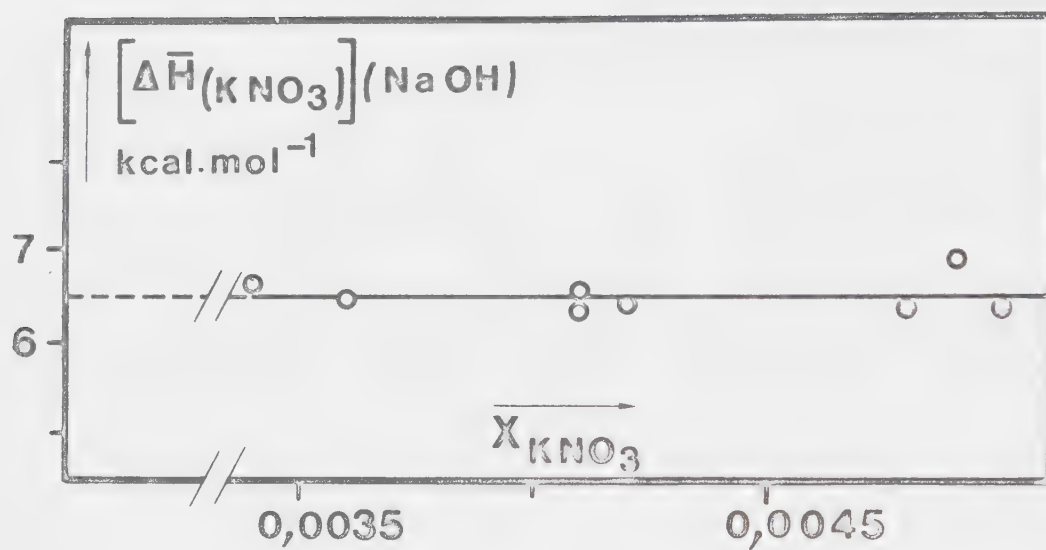


FIGURE III - 49

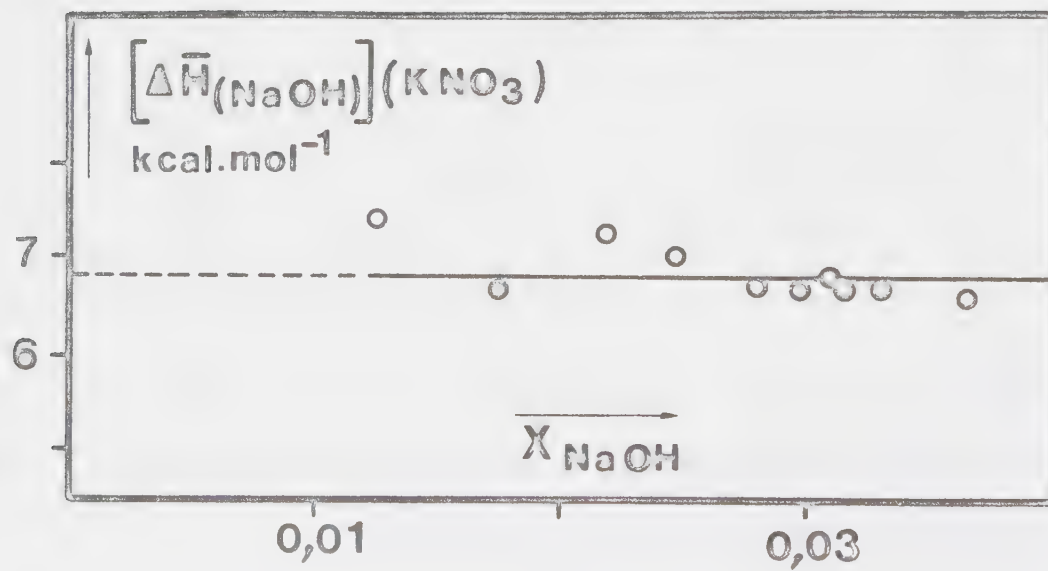


FIGURE III - 50

et ont pour valeurs :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{KOH})}^{\infty} \right] (\text{NaOH}) = - 0,58 \pm 0,05 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaNO}_3)}^{\infty} \right] (\text{NaOH}) = - 1,17 \pm 0,06 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

Nous obtenons ainsi :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{KNO}_3)}^{\infty} \right] (\text{NaOH}) = 4,03 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

La valeur ainsi estimée pour l'enthalpie partielle limite du nitrate de potassium dans l'hydroxyde de sodium est nettement différente de celle obtenue expérimentalement ($6,47 \text{ kcal.mol.}^{-1}$). Cette différence est trop importante pour n'être due qu'aux incertitudes attachées aux termes intervenant dans le calcul de ΔH_0 , comme cela était le cas pour les systèmes précédents : nous devons mettre en cause la valeur même des grandeurs enthalpiques utilisées pour les hydroxydes alcalins.

De la même manière, nous avons effectué des mesures microcalorimétriques pour des solutions très diluées en hydroxyde de sodium (voir Tableau III - 45 et Figure III - 50). La valeur limite de l'enthalpie partielle de l'hydroxyde de sodium dans le nitrate de potassium trouvée par extrapolation est :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaOH})}^{\infty} \right] (\text{KNO}_3) = 6,81 \pm 0,32 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

Nous pouvons estimer cette valeur de l'enthalpie partielle au moyen d'un terme enthalpique d'échange ΔH_0 et de deux autres termes

enthalpiques binaires intervenant dans la formule d'estimation ; ainsi nous trouvons pour l'enthalpie partielle à dilution infinie de l'hydroxyde de sodium dans le nitrate de potassium la valeur de $4,83 \text{ kcal.mol.}^{-1}$; la valeur ainsi estimée s'écarte de la valeur expérimentale. Cette différence a vraisemblablement la même origine que précédemment.

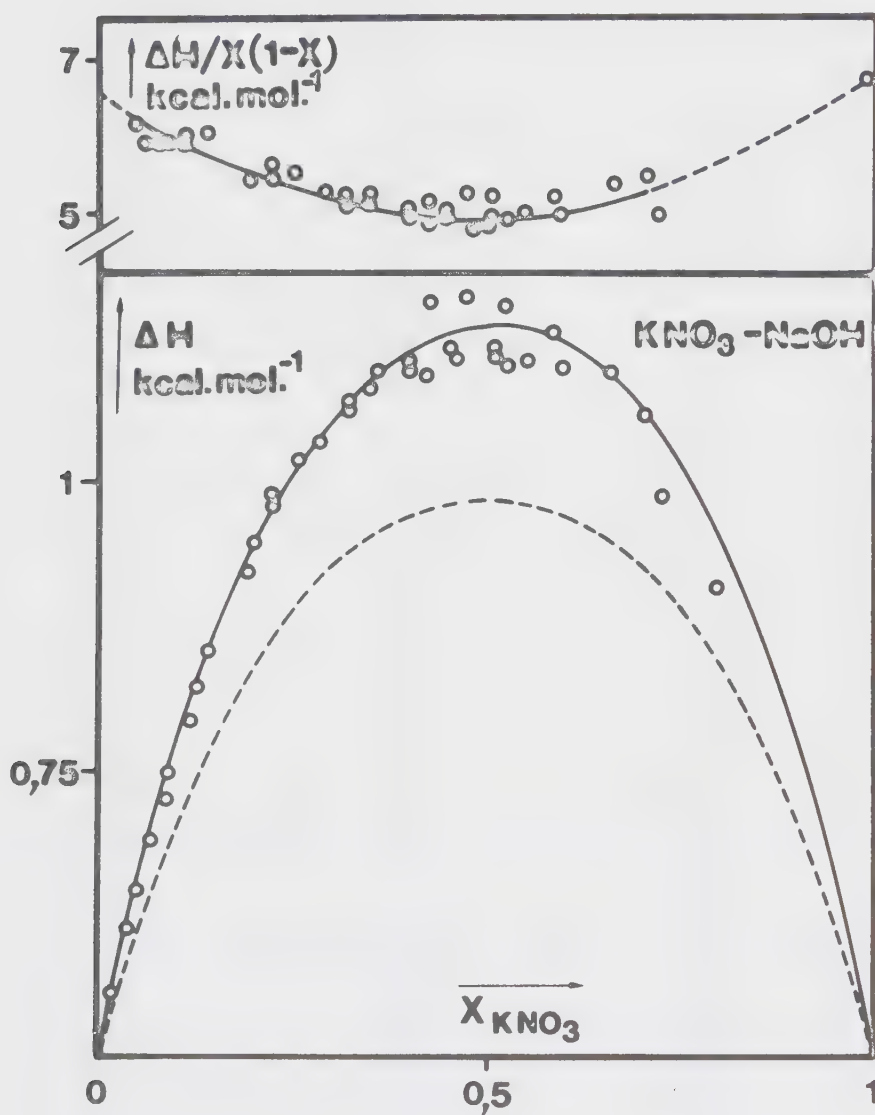
TABLEAU III - 45

N°	Nombre de moles de NaOH . 10^3	X_{NaOH}	$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaOH})} \right]_{\text{kcal.mol.}^{-1}}^{(\text{KNO}_3)}$
1	0,450	0,0123	7,48
2	0,629	0,0176	6,58
3	0,950	0,0221	7,24
4	1,064	0,0247	7,03
5	1,110	0,0281	6,64
6	1,066	0,0294	6,62
7	1,119	0,0313	6,73
8	1,298	0,0315	6,63
9	1,405	0,0333	6,61
10	1,544	0,0364	6,56

Solutions concentrées.

En solutions concentrées, nous avons employé la méthode de chute, seule méthode utilisable sur cette gamme de concentration. Pour référer nos résultats expérimentaux à l'état liquide, nous avons adopté pour la variation de l'enthalpie du nitrate de potassium pur, entre la température ambiante (298 K) et la température expérimentale (693 K), la

valeur de $15,37 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ (voir les tableaux du chapitre II). Le Tableau III - 46 et la Figure III - 51 représentent la variation de l'enthalpie de mélange ΔH ainsi déterminée, en fonction de la fraction molaire X_{KNO_3} .



—○— Courbe expérimentale
 - - - Courbe estimée (I.E.)

FIGURE III - 51

TABLEAU III - 46

N°	Nombre de moles de $\text{KNO}_3 \cdot 10^3$	X_{KNO_3}	ΔH kcal.mol.^{-1}
1	0,377	0,0184	0,12
2	0,778	0,0376	0,22
3	1,138	0,0541	0,30
4	1,514	0,0707	0,38
5	1,938	0,0887	0,45
6	0,489	0,0941	0,50
7	0,565	0,1104	0,58
8	0,315	0,1255	0,64
9	0,345	0,1392	0,72
10	1,149	0,1964	0,85
11	1,309	0,2232	0,98
12	0,641	0,2259	0,96
13	0,735	0,2563	1,05
14	1,866	0,2842	1,07
15	1,029	0,3190	1,13
16	2,159	0,3214	1,13
17	1,144	0,3492	1,18
18	2,614	0,3573	1,20
19	2,944	0,3925	1,20
20	1,467	0,4004	1,20
21	1,563	0,4230	1,19
22	3,458	0,4238	1,31
23	3,811	0,4554	1,23
24	1,871	0,5600	1,22
25	4,284	0,4768	1,32
26	1,960	0,4790	1,19
27	4,725	0,5090	1,22
28	2,298	0,5114	1,23
29	5,066	0,5187	1,30
30	2,365	0,5259	1,21
31	5,659	0,5539	1,23
32	6,587	0,5836	1,27
33	6,669	0,5941	1,20
34	9,335	0,6651	1,20
35	11,388	0,7078	1,13
36	11,832	0,7220	0,98
37	16,481	0,7834	0,83

Sur cette même figure est aussi portée la variation du rapport

$\Delta H / X_{\text{KNO}_3} (1 - X_{\text{KNO}_3})$ en fonction de X_{KNO_3} . Comme on peut le voir, cette variation n'est pas linéaire. Dans ces conditions, il n'est pas possible de représenter l'enthalpie de mélange au moyen de la formule :

$$\Delta H = X_{\text{KNO}_3} (1 - X_{\text{KNO}_3}) (A + B X_{\text{KNO}_3})$$

avec $A = \Delta \bar{H}_{(\text{KNO}_3)}^\infty$ et $B = \left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaOH})}^\infty - \Delta \bar{H}_{(\text{KNO}_3)}^\infty \right]$

Donc nous proposons l'expression suivante pour l'enthalpie de mélange ΔH :

$$\Delta H = X_{\text{KNO}_3} (1 - X_{\text{KNO}_3}) \left[6,50 + 0,30 X_{\text{KNO}_3} - 6,00 X_{\text{KNO}_3} (1 - X_{\text{KNO}_3}) \right]$$

(courbe en trait continu sur la figure III - 51) qui permet de représenter de manière satisfaisante les résultats expérimentaux.

D'autre part nous avons essayé de comparer ces derniers aux valeurs de l'enthalpie de mélange que l'on peut obtenir par estimation. L'allure de la courbe expérimentale $\Delta H / X_{\text{KNO}_3} (1 - X_{\text{KNO}_3})$ nous conduit à envisager l'estimation des enthalpies de mélange à partir de la relation :

$$\begin{aligned} \Delta H = & X_{\text{KNO}_3} X_{\text{NaOH}} \Delta H_o + X_{\text{KNO}_3} \left[\Delta H_{\text{K}(\text{NO}_3, \text{OH})} + \Delta H_{\text{NO}_3(\text{Na}, \text{K})} \right] \\ & + X_{\text{NaOH}} \left[\Delta H_{\text{Na}(\text{NO}_3, \text{OH})} + \Delta H_{\text{OH}(\text{Na}, \text{K})} \right] \\ & - X_{\text{KNO}_3}^2 X_{\text{NaOH}}^2 \frac{(\Delta H_o)^2}{2z \cdot RT} \end{aligned}$$

le dernier terme intervenant dans cette relation tient compte de l'effet d'ordre qui se manifeste dans ce système.

En utilisant, pour les termes enthalpiques, les valeurs déjà citées, nous obtenons la courbe en pointillés de la Figure III - 51 ; celle-ci diffère grandement de la courbe expérimentale, ce qui n'est pas étonnant, compte tenu des remarques précédentes, relatives à la connaissance de ΔH_0 .

2°) SYSTEME HYDROXYDE DE POTASSIUM - NITRATE DE SODIUM.

Cette étude calorimétrique a été réalisée en suivant le même plan que celui adopté pour les systèmes précédents.

Solutions diluées.

Nos résultats expérimentaux relatifs aux solutions très diluées en hydroxyde de potassium sont rassemblés dans le Tableau III - 47 et sur la Figure III - 52. Nous en déduisons l'enthalpie partielle limite de KOH :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{KOH})}^{\infty} \right] (\text{NaNO}_3) = - 9,85 \pm 0,26 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

TABEAU III - 47

N°	Nombre de moles de KOH . 10 ³	X _{KOH}	$-\left[\Delta \bar{H}_{(\text{KOH})} \right] (\text{NaNO}_3)$ kcal.mol. ⁻¹
1	0,667	0,0100	9,67
2	0,824	0,0126	9,79
3	0,851	0,0140	10,09
4	0,959	0,0144	10,19
5	0,903	0,0148	9,44
6	1,006	0,0153	9,74
7	1,038	0,0162	10,00
8	0,871	0,0178	10,20
9	1,132	0,0179	9,67
10	0,884	0,0185	9,72

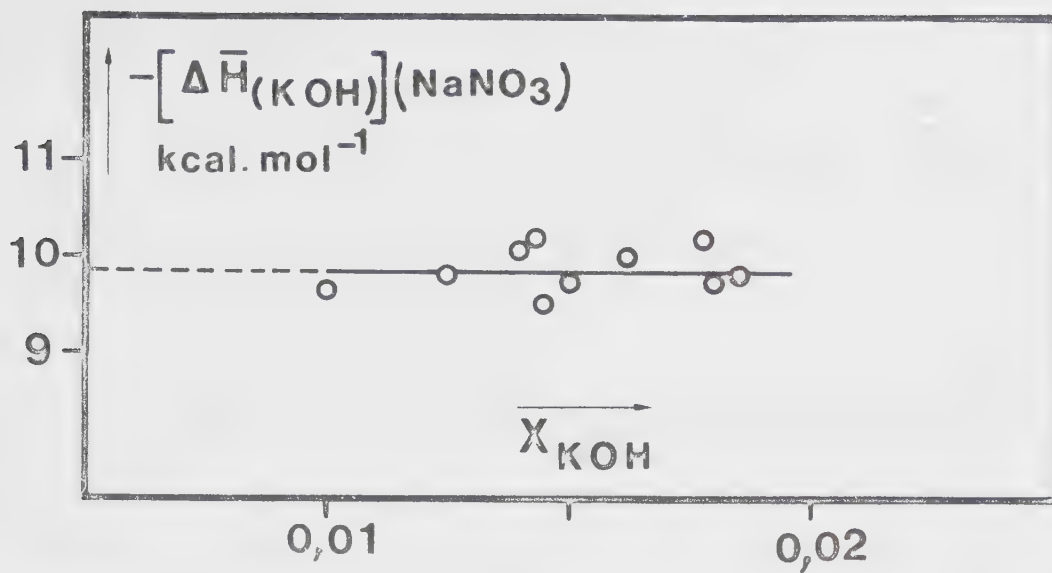


Figure III -52

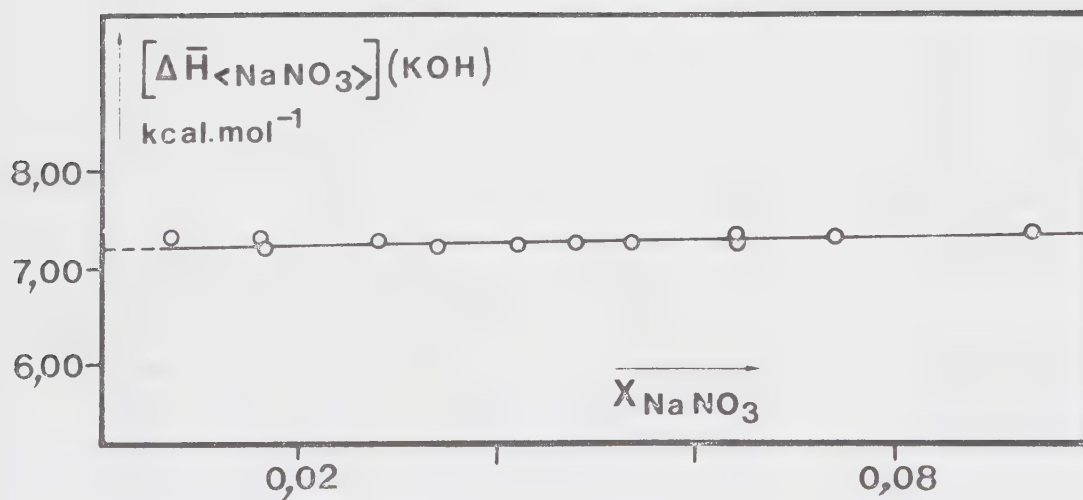


Figure III - 53

Pour l'étude des solutions très diluées en nitrate de sodium, nous avons utilisé les méthodes de la chute et du creuset suspendu ; tous les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau III - 48. Dans la partie supérieure de ce tableau les résultats obtenus par la méthode de chute nous permettent d'évaluer par extrapolation (Figure III - 53) la grandeur $\left[\Delta \bar{H}_{<\text{NaNO}_3>}^{\infty} \right] (\text{KOH}) = 7,25 \text{ kcal.mol.}^{-1}$; comme nous pouvons le constater, la dispersion de nos points est relativement faible.

En adoptant pour la variation de l'enthalpie du nitrate de sodium entre 298 K et 693 K la valeur de $16,47 \text{ kcal.mol.}^{-1}$, déjà déterminée, nous obtenons :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaNO}_3)}^{\infty} \right] (\text{KOH}) = - 9,22 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

Il est difficile d'attacher une incertitude à cette valeur issue d'un résultat expérimental et d'un calcul.

Par contre, la deuxième méthode utilisée nous donne directement cette grandeur et son incertitude - deuxième partie du tableau III - 48 - soit :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaNO}_3)}^{\infty} \right] (\text{KOH}) = - 9,13 \pm 0,33 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

Nous pouvons aussi estimer les deux enthalpies partielles à

dilution infinie en appliquant la méthode d'estimation issue du modèle en "ions entourés" ; soit pour les solutions très diluées en nitrate de sodium :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaNO}_3)}^\infty \right] (\text{KOH}) = \Delta H_{\text{O}} + \left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaOH})}^\infty \right] (\text{KOH}) + \left[\Delta \bar{H}_{(\text{KNO}_3)}^\infty \right] (\text{KOH})$$

Ces calculs nous donnent :

$$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaNO}_3)}^\infty \right] (\text{KOH}) = - 7,0 \text{ kcal.mol.}^{-1} \text{ et } \left[\Delta \bar{H}_{(\text{KOH})}^\infty \right] (\text{NaNO}_3) = - 7,22 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

(les termes enthalpiques utilisés ont été déterminés précédemment).

Il n'y a pas de comparaison possible entre les valeurs expérimentales et calculées.

TABEAU III - 48

N°	Nombre de moles de $\text{NaNO}_3 \cdot 10^3$	x_{NaNO_3}	$\left[\Delta \bar{H}_{<\text{NaNO}_3>} \right] (\text{KOH})$ kcal.mol.^{-1}
1	0,544	0,0071	7,36
2	1,274	0,0164	7,28
3	1,183	0,0175	7,21
4	2,205	0,0281	7,24
5	2,319	0,0338	7,20
6	3,351	0,0421	7,20
7	3,344	0,0480	7,22
8	4,303	0,0534	7,22
9	5,239	0,0643	7,22
10	4,556	0,0782	7,32
11	5,624	0,0931	7,37

DEUXIEME PARTIE DU TABLEAU III-48

N°	Nombre de moles de $\text{NaNO}_3 \cdot 10^3$	X_{NaNO_3}	$-\left[\frac{\Delta H(\text{NaNO}_3)}{\text{kcal.mol.}^{-1}}\right] (\text{KOH})$
1	0,702	0,0098	9,18
2	0,731	0,0101	8,43
3	0,801	0,0101	9,43
4	0,741	0,0111	9,15
5	1,021	0,0123	9,17
6	0,956	0,0140	9,14
7	1,103	0,0152	9,43

Solutions concentrées.

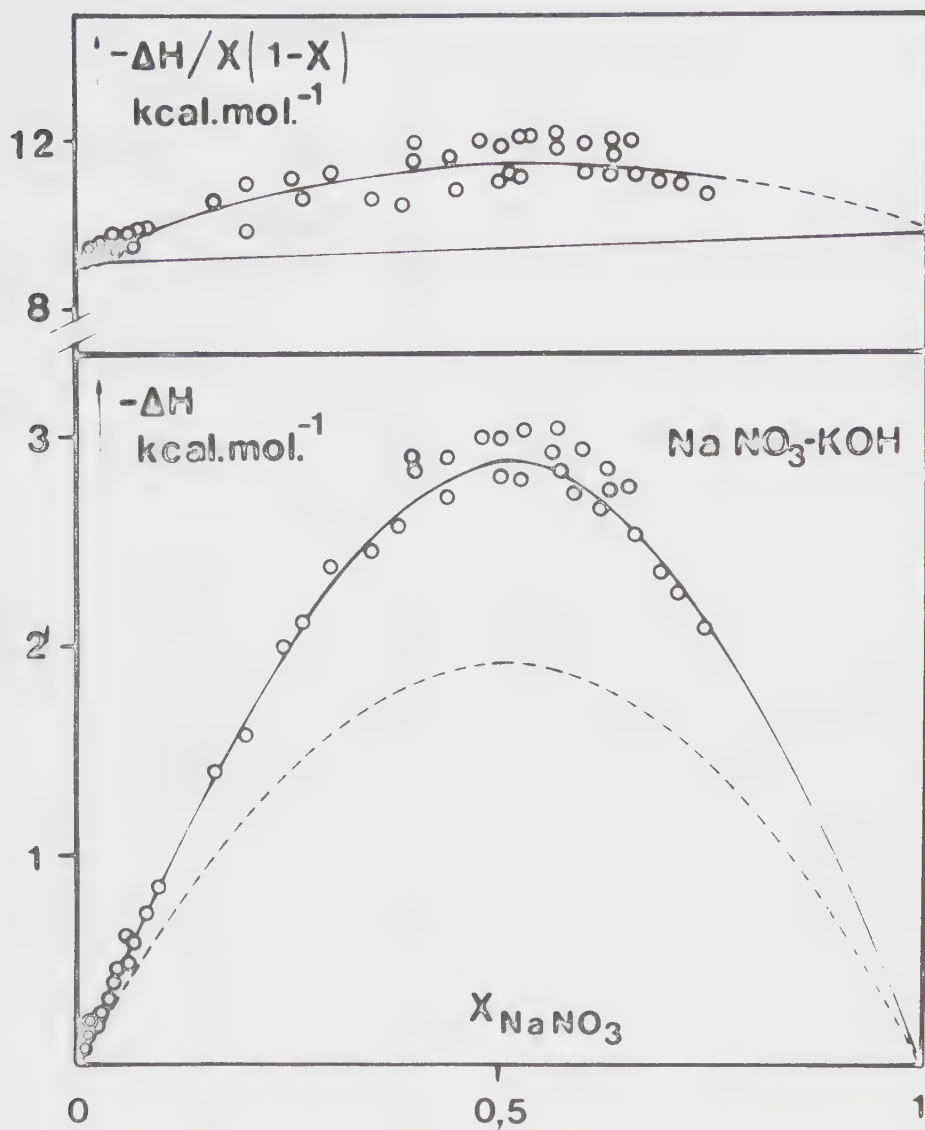
Le Tableau III - 49 et la Figure III - 54 consignent les résultats obtenus par la méthode de chute pour l'enthalpie de mélange ΔH de ce système en fonction de la fraction molaire X_{NaNO_3} . La représentation du rapport $\Delta H/X_{\text{NaNO}_3}(1-X_{\text{NaNO}_3})$ montre qu'il existe un effet d'ordre en solutions concentrées ; il n'est donc pas possible d'utiliser l'expression :

$$\Delta H = X_{\text{NaNO}_3}(1 - X_{\text{NaNO}_3}) (A + B X_{\text{NaNO}_3})$$

donnant l'enthalpie de mélange. Nos résultats expérimentaux peuvent être représentés de manière correcte par la formule :

$$\Delta H = X_{\text{NaNO}_3}(1-X_{\text{NaNO}_3}) \left[-9,10 - 0,70 X_{\text{NaNO}_3} - 8,00 X_{\text{NaNO}_3}(1-X_{\text{NaNO}_3}) \right]$$

La courbe d'enthalpie de mélange ainsi calculée est celle représentée en trait plein sur la Figure III - 54.



- Courbe expérimentale
- courbe estimée (I.E.)

FIGURE III - 54

D'autre part nous avons calculé l'enthalpie de mélange ΔH au moyen de la relation d'estimation qui dans le cas du système présent s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta H = & - X_{\text{NaNO}_3} (1 - X_{\text{NaNO}_3}) \Delta H_{\text{O}} + X_{\text{NaNO}_3} \left[\Delta H_{\text{Na}(\text{OH}, \text{NO}_3)} + \Delta H_{\text{NO}_3(\text{Na}, \text{K})} \right] \\ & + X_{\text{KOH}} \left[\Delta H_{\text{K}(\text{OH}, \text{NO}_3)} + \Delta H_{\text{OH}(\text{Na}, \text{K})} \right] \\ & - X_{\text{NaNO}_3}^2 X_{\text{KOH}}^2 \frac{(-\Delta H_{\text{O}})^2}{2z'RT} \end{aligned}$$

La courbe ainsi estimée (courbe en pointillés sur la figure III - 54) s'écarte de la courbe expérimentale ; nous verrons plus loin qu'avec un choix correct du terme ΔH_{O} , cet écart diminue sensiblement.

TABLEAU III - 49

N°	Nombre de moles de $\text{NaNO}_3 \cdot 10^3$	X_{NaNO_3}	$-\Delta H$ kcal.mol.^{-1}
1	0,544	0,0071	0,065
2	1,274	0,0164	0,15
3	1,183	0,0175	0,16
4	2,205	0,0281	0,26
5	2,319	0,0338	0,31
6	3,351	0,0421	0,39
7	3,344	0,048	0,44
8	4,303	0,0534	0,49
9	5,239	0,0643	0,59
10	4,556	0,0643	0,59
11	5,624	0,0782	0,72
12	6,810	0,0931	0,85
13	0,545	0,1588	1,40
14	0,385	0,2019	1,58

TABLEAU III - 49

(suite)

15	0,752	0,2461	2,06
16	0,405	0,2668	2,12
17	1,229	0,2989	2,38
18	0,851	0,3585	2,45
19	0,726	0,3834	2,48
20	1,549	0,4020	2,86
21	1,980	0,4041	2,89
22	0,887	0,4426	2,71
23	1,209	0,4433	2,89
24	2,633	0,4772	3,04
25	2,307	0,5002	2,99
26	1,534	0,5015	2,77
27	3,218	0,5274	3,05
28	1,282	0,5232	2,78
29	1,438	0,5635	2,93
30	3,754	0,5655	3,01
31	3,034	0,5683	2,83
32	1,667	0,5879	2,73
33	4,274	0,5971	2,93
34	3,746	0,6191	2,66
35	4,801	0,6247	2,84
36	1,915	0,6322	2,72
37	5,325	0,6487	2,74
38	4,428	0,6577	2,54
39	5,102	0,6888	2,38
40	5,818	0,7163	2,24
41	6,605	0,7413	2,09

3°) INFLUENCE DU CHOIX DE ΔH_O LORS DE L'ESTIMATION DES
ENTHALPIES DE MELANGE.

Comme pour les deux précédents systèmes réciproques étudiés (Li^+ , K^+ // NO_3^- , Br^-) et (Na^+ , K^+ // NO_3^- , Br^-) les enthalpies de mélange calculées et mesurées diffèrent quelque peu. A notre avis, cet écart provient essentiellement du terme ΔH_O dont la valeur est obtenue à partir des données bibliographiques.

A partir du raisonnement inverse nous avons évalué ΔH_O en utilisant nos propres résultats expérimentaux obtenus dans le domaine des solutions diluées comme dans celui des solutions concentrées.

- En solutions diluées nous pouvons donc calculer quatre valeurs de ΔH_O ; nous trouvons successivement 8,22 ; 7,76 ; 8,41 et 7,92 kcal., soit une valeur moyenne de 8,1 kcal.

- En solutions concentrées - concentrations équimoléculaires - nous trouvons :

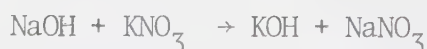
pour le système $\text{NaOH} - \text{KNO}_3$

$$(\Delta H)_X = 0,5 \quad 1,28 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

pour le système $\text{KOH} - \text{NaNO}_3$

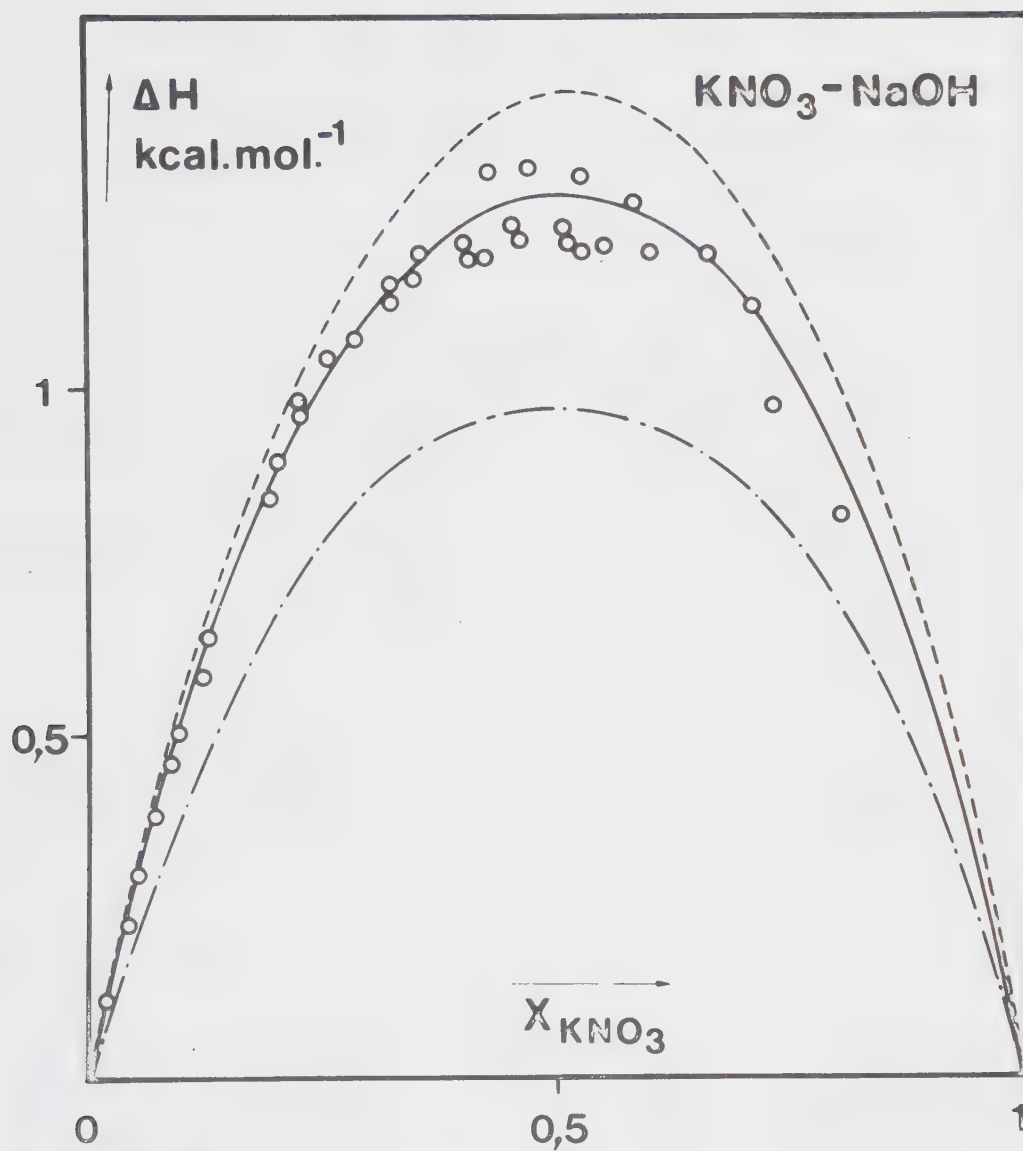
$$(\Delta H)_X = 0,5 \quad = - 2,88 \text{ kcal.mol.}^{-1}$$

soit, pour la réaction



une enthalpie d'échange ΔH_O :

$$\Delta H_O = 8,3 \text{ kcal.}$$



- courbe expérimentale
- - - courbe estimée avec $\Delta H_0 = 8,2$ kcal.
- · - courbe estimée avec $\Delta H_0 = 5,78$ kcal.

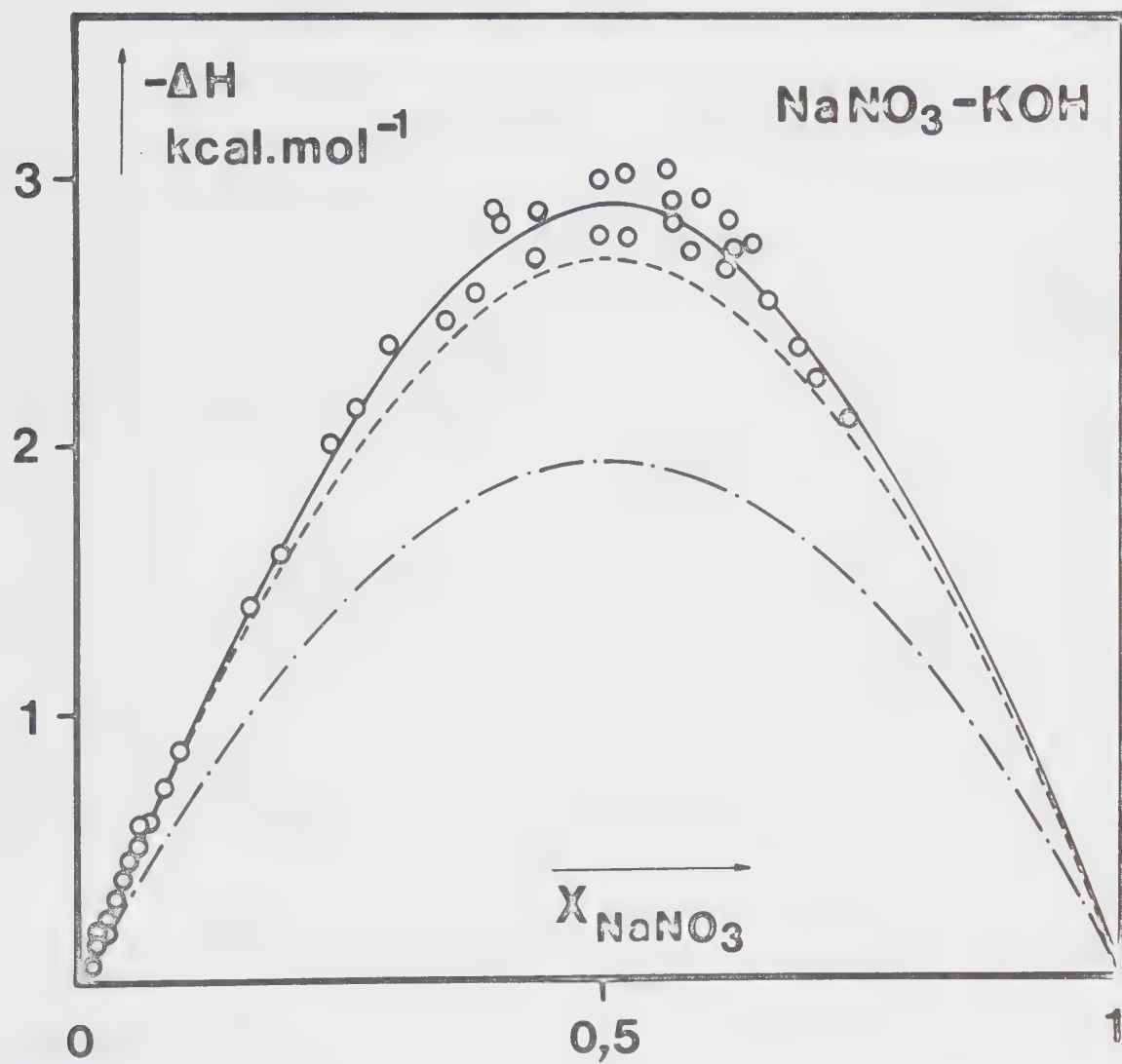
FIGURE III - 55

Les valeurs moyennes ainsi déterminées (8,1 et 8,3 kcal.) sont évidemment entachées d'une erreur non négligeable, difficile à chiffrer (environ $\pm 0,5$ kcal.) qui en aucun cas ne permet de les confondre avec la valeur de ΔH_0 issue des données bibliographiques (5,78 kcal.).

Les courbes en pointillés des Figures III - 55 et III - 56 ont été trouvées à partir de cette nouvelle valeur de l'enthalpie d'échange, en utilisant la formule d'estimation indiquée auparavant. Le Tableau III - 50 regroupe les valeurs limites estimées et mesurées. Une comparaison entre toutes ces valeurs montre bien l'influence essentielle du terme ΔH_0 lors de l'estimation des enthalpies de mélange.

TABLEAU III - 50

Enthalpies partielles limites	Valeurs estimées avec $\Delta H_0 = 5,78 \text{ kcal.}$	Valeurs estimées avec $\Delta H_0 = 8,2 \text{ kcal.}$	Valeurs expérimentales
$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{KNO}_3)}^\infty \right] (\text{NaOH})$	4,03	6,45	6,47
$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaOH})}^\infty \right] (\text{KNO}_3)$	4,83	7,25	6,81
$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{NaNO}_3)}^\infty \right] (\text{KOH})$	- 7,0	- 9,43	- 9,20
$\left[\Delta \bar{H}_{(\text{KOH})}^\infty \right] (\text{NaNO}_3)$	- 7,22	- 9,64	- 9,85



- courbe expérimentale
- courbe estimée avec $\Delta H_0 = - 8,2$ kcal.
- .-.- courbe estimée avec $\Delta H_0 = - 5,78$ kcal.

FIGURE III - 56

ETUDE CRYOMETRIQUE

Pour notre étude microcalorimétrique de deux diagonales du mélange réciproque (Li^+ , K^+ // NO_3^- , Br^-) il était utile de connaître les limites des domaines monophasés liquide et diphasés liquide-solide à la température expérimentale. L'étude cryométrique de ces mélanges nous fournit ces renseignements ; de plus, cette étude nous permet d'évaluer le potentiel chimique d'excès du nitrate de lithium et apporte donc un complément à la connaissance thermodynamique de ce système.

L'étude cryométrique du système réciproque (Na^+ , K^+ // NO_3^- , Br^-) nous a paru indispensable. En effet :

- pour la diagonale stable NaNO_3 - KBr le diagramme de phase publié par NYANKOVSKAYA⁽³⁴⁾ n'est pas conforme à celui prévu par RICCI⁽⁵³⁾ pour ce type de mélanges réciproques réversibles.

- la dispersion des résultats calorimétriques de l'enthalpie de formation $\Delta H'$ au voisinage de la ligne de liquidus, pour la diagonale instable KNO_3 - NaBr n'est pas cohérente avec le travail de NYANKOVSKAYA⁽³⁴⁾.

I - SYSTEME RECIPROQUE (Li^+ , K^+ // NO_3^- , Br^-).

Comme nous l'avons déjà indiqué (voir partie calorimétrique), la variation de l'enthalpie libre ΔG_0 associée à la réaction d'échange caractérisant le système étudié, est donnée en fonction de la température par :

$$\Delta G_0 = 3,89 + 0,56 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Kcal.}$$

dans ces conditions, le mélange réciproque est irréversible : les systèmes $\text{LiNO}_3 - \text{KBr}$ et $\text{KNO}_3 - \text{LiBr}$ en constituent respectivement les diagonales stable et instable.

1°) MELANGE NITRATE DE LITHIUM - BROMURE DE POTASSIUM.

L'étude cryométrique de ce mélange a été réalisée sur le domaine de concentration suivant $0,01 < X_{\text{KBr}} < 0,44$. Le Tableau III - 51 présente les températures de congélation commençante en fonction des fractions molaires en X_{KBr} et nous permet de tracer le diagramme de phase (Figure III-57). Il présente un eutectique déporté du côté du constituant le plus fusible ses coordonnées sont les suivantes :

$$X_{\text{KBr}} = 0,214 , \quad t = 217,6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

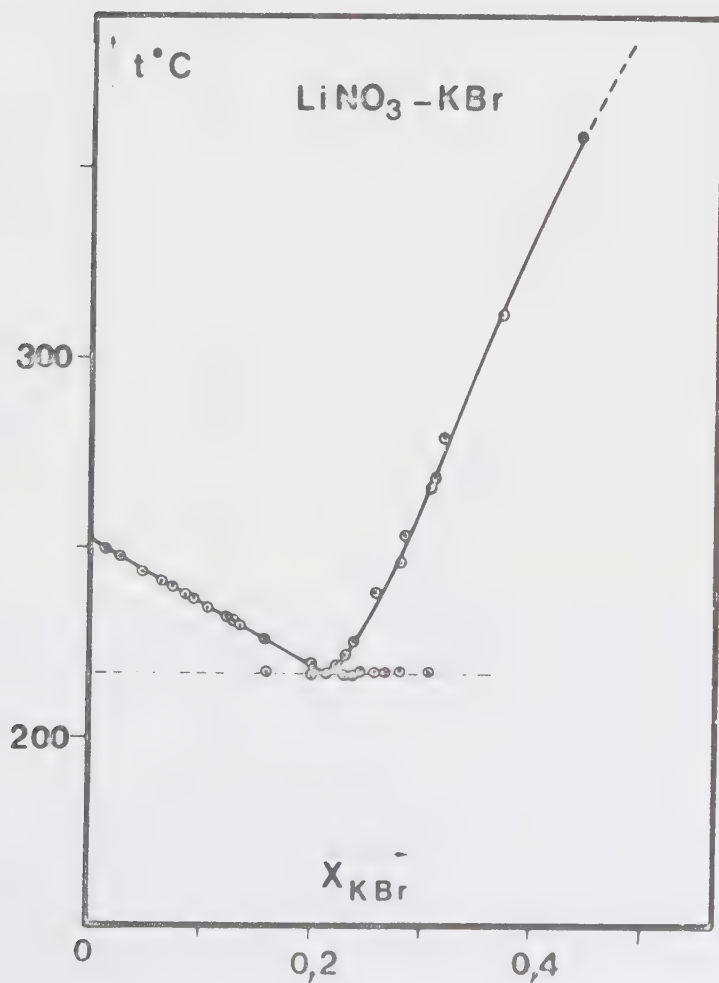


FIGURE III - 57

TABLEAU III - 51

N°	Nombre de moles de KBr . 10 ³	X _{KBr}	T _{liquidus}	Θ/X_{KBr}
1	-	0,0	525,2	-
2	6,977	0,0124	523,0	178
3	11,919	0,0248	520,6	185
4	15,371	0,0270	520,3	182
5	26,433	0,0470	517,2	170
6	37,915	0,0640	514,5	167
7	36,816	0,0714	512,8	173
8	50,794	0,0840	511,2	167
9	50,082	0,0944	509,9	162
10	57,146	0,1067	507,6	165
11	68,573	0,1249	504,9	163
12	65,313	0,1326	503,5	164
13	75,083	0,1356	502,9	165
14	88,595	0,1557	499,7	164
15	119,078	0,1986	493,0	162
16	102,689	0,2142	490,6	161
17	131,310	0,2146	490,4	162
18	109,879	0,2258	492	-
19	130,460	0,229	495	-
20	133,404	0,2379	498	-
21	130,794	0,2577	512	-
22	125,431	0,2673	526	-
23	145,981	0,2793	520	-
24	189,441	0,3071	541	-
25	174,233	0,3162	553	-
26	252,08	0,371	585	-
27	331,94	0,4372	632	-

Solutions diluées.

Si la phase solide qui apparaît lors du refroidissement des mélanges dilués en bromure de potassium ($0 < X_{\text{KBr}} < 0,13$) est constituée du solvant pur LiNO_3 , il est possible d'évaluer l'enthalpie de fusion du nitrate de lithium au moyen de l'abaissement cryométrique θ

($\theta = T_{\text{fus. (solvant)}} - T_{\text{liquidus}}$)⁽⁵⁷⁾. Dans ces conditions à partir de la limite du rapport θ/X_{KBr} (Tableau III - 51 et Figure III - 58) nous obtenons pour l'enthalpie de fusion du nitrate de lithium la valeur de $6,26 \pm 0,25 \text{ kcal.mol.}^{-1}$.

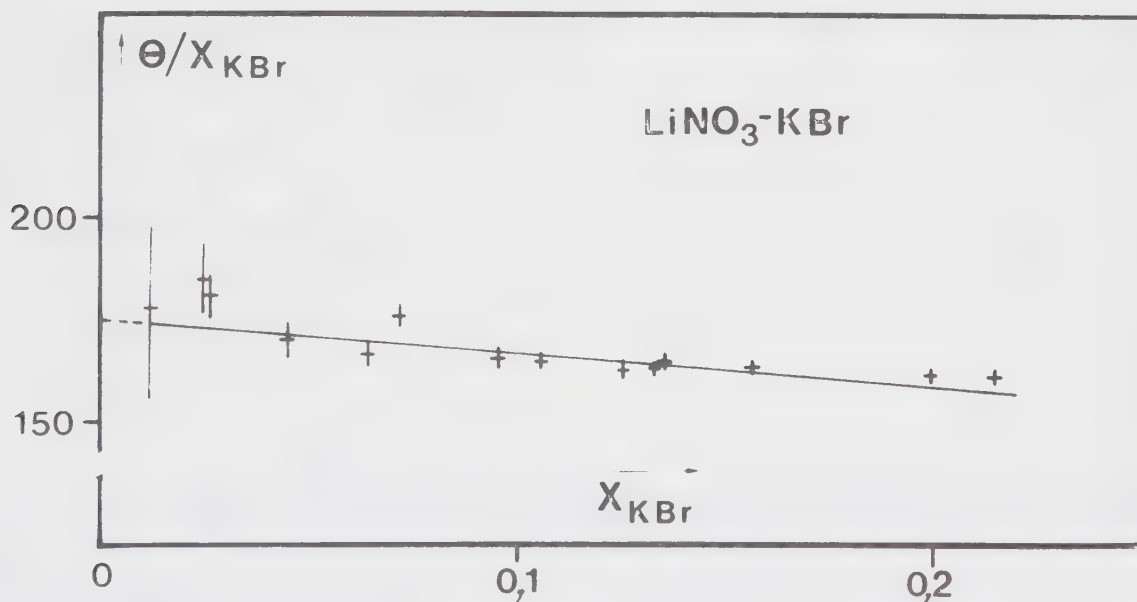


FIGURE III-58

Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par d'autres auteurs.

$\Delta H_{\text{fus.}}$ kcal.mol. ⁻¹	Mode d'obtention	Référence
6,12	calorimétrie	54
6,12	"	26
6,40	"	58
6,32	cryométrie	15
6,38	"	2

Cette concordance entre notre valeur et celles déjà déterminées pour l'enthalpie de fusion du nitrate de lithium permet de penser que la phase solide qui se dépose lors du refroidissement de la solution est constituée des cristaux de LiNO_3 . Sur cette gamme de concentration, le mélange LiNO_3 -KBr a un comportement de quasi-binaire qui était d'ailleurs prévisible puisque ce système est la diagonale stable du mélange réciproque (Li^+ , K^+ // NO_3^- , Br^-).

Evaluation du potentiel chimique d'excès du nitrate de lithium.

L'équation de SCHRODER VAN LAAR qui relie l'activité du solvant a_{LiNO_3} à la température de congélation commençante T est de la forme (57) :

$$\ln a_{\text{LiNO}_3} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus.}}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_{\text{fus.}}}{T} - 1 - \ln \frac{T_{\text{fus.}}}{T} \right)$$

où

$$\Delta C_p = C_{p(\text{liq.})} - C_{p(\text{solide})} = 0,49 \cdot 10^{-3} \text{ kcal.mol.}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (26)$$

soit

$$\ln a_{\text{LiNO}_3} = 5,86 - \frac{3080}{T} + 0,247 \left(\frac{525,2}{T} - 1 - \ln \frac{525,2}{T} \right)$$

Le coefficient d'activité du nitrate de lithium f_{LiNO_3} par définition est :

$$f_{\text{LiNO}_3} = \frac{a_{\text{LiNO}_3}}{X_{\text{LiNO}_3}^*}$$

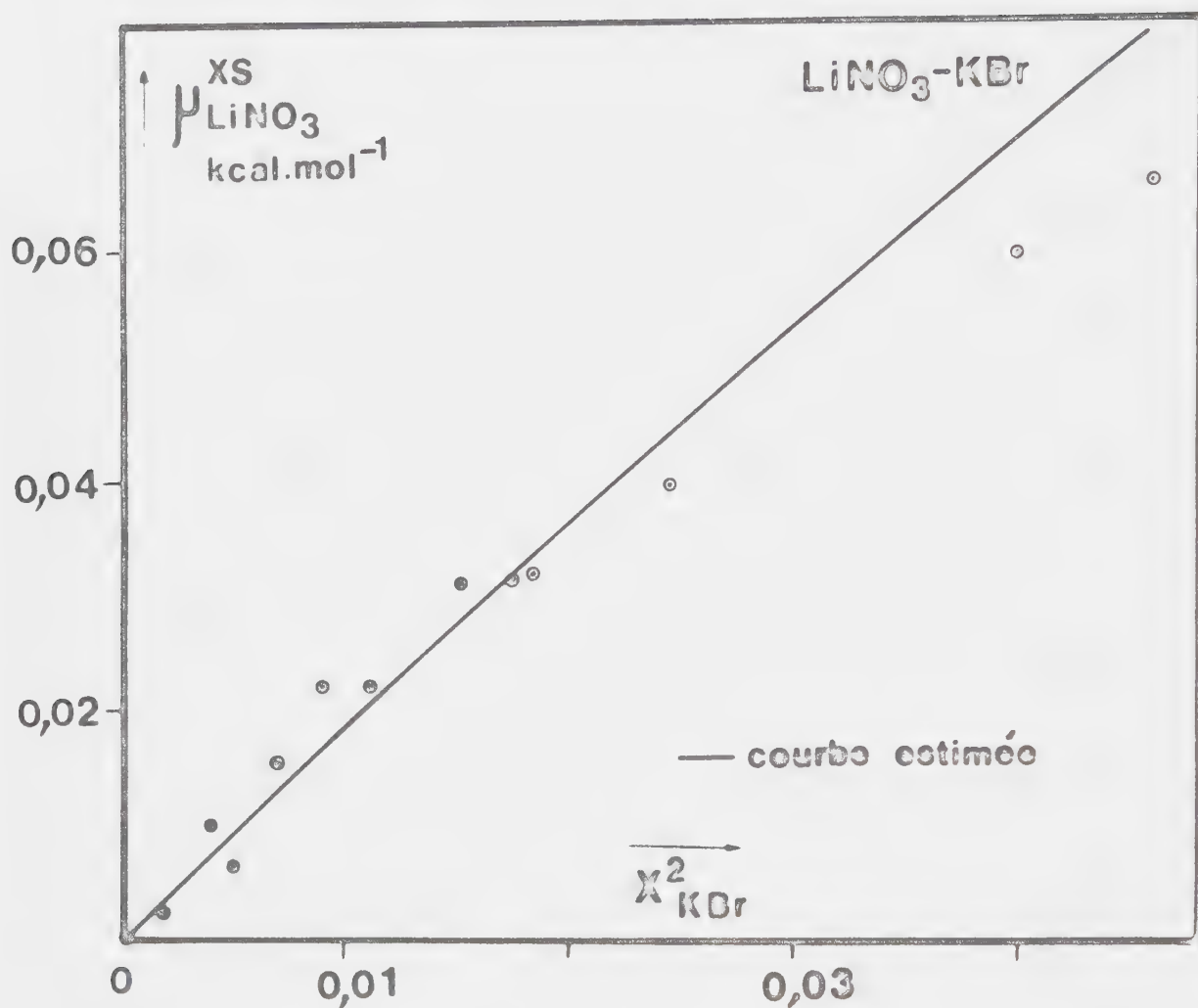
où

$$X_{\text{LiNO}_3}^* = X_{\text{Li}^+} X_{\text{NO}_3^-} = X_{\text{LiNO}_3}^2$$

Nous en déduisons le potentiel chimique d'excès du nitrate de lithium par la relation :

$$\mu_{\text{LiNO}_3}^{\text{XS}} = RT \ln f_{\text{LiNO}_3}$$

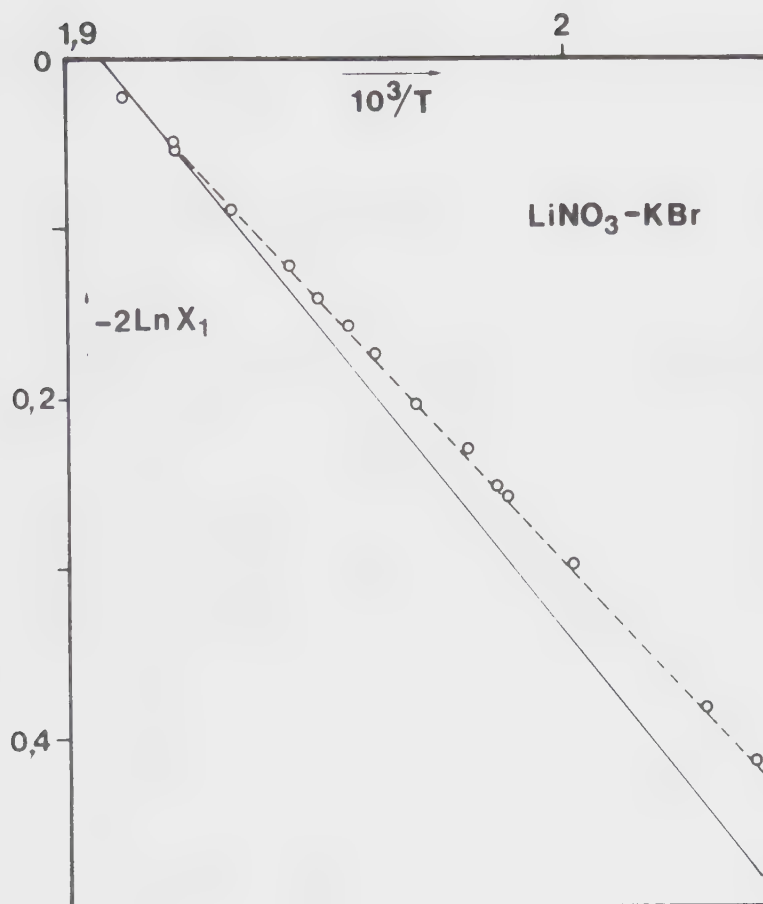
Le Tableau III - 52 et la Figure III - 59 représentent la variation du potentiel chimique d'excès du nitrate de lithium en fonction du carré de la fraction molaire X_{KBr}^2 .



● Résultats expérimentaux — courbe estimée "I.E."

FIGURE III - 59

D'autre part, nous pouvons visualiser (Figure III-60) le logarithme du coefficient d'activité du nitrate de lithium $\ln f_{\text{LiNO}_3}$ en portant en fonction de l'inverse de la température $1/T$ les valeurs de $\ln X_{\text{LiNO}_3}^*$ et de $\ln a_{\text{LiNO}_3}$, ces dernières obtenues au moyen de la formule de SCHRODER-VAN-LAAR. Ce coefficient d'activité est positif et croît avec la concentration en KBr.



--○-- $\ln a$ — $\ln X^*$

FIGURE III - 60

Par ailleurs, il est possible au moyen du modèle en "ions-entourés" d'estimer le potentiel chimique d'excès de LiNO_3 à l'aide de la relation

$$\mu_{\text{LiNO}_3}^{\text{XS}} = X_{\text{KBr}}^2 (M+2N+3P) + 2X_{\text{KBr}}^3 (-N-3P) + 3P X_{\text{KBr}}^4$$

avec

$$M = (\Delta G_O + c + c')$$

$$N = (a + a' - c - c' + d + d')$$

$$P = (b + b' - d - d')$$

Les coefficients $a, a', b, \dots$ figurant dans la relation d'estimation sont ceux qui interviennent dans les expressions donnant l'enthalpie libre d'excès des quatre systèmes binaires à ion commun limitant le système réciproque ($\text{Li}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-$). Avec l'hypothèse d'une répartition désordonnée, l'enthalpie libre d'excès de mélange de chaque système à ion commun s'identifie à l'enthalpie de mélange de ce même système et de ce fait nous pouvons utiliser nos résultats calorimétriques relatifs au mélange à ion commun pour estimer le potentiel chimique d'excès du nitrate de lithium. Les coefficients $a, a', b, \dots$ ont pour valeurs (en kcal.mol^{-1}) :

$$\begin{array}{llll} a = - 2,05 & b = - 0,1 & a' = 0,09 & b' = 0 \\ c = 0,16 & d = 0 & c' = - 3,16 & d' = - 0,42 \end{array}$$

Pour évaluer le terme ΔG_O nous avons utilisé un calcul quelque peu différent de celui déjà employé. Pour cela nous utilisons la relation générale :

$$\Delta G_O = \Delta H_O - T \Delta S_O$$

Les résultats calorimétriques précédents conduisent à la valeur de 4,52 kcal pour ΔH_O à 623 K. L'évaluation de l'enthalpie d'échange ΔH_T^O à la température T du liquidus est faite à partir de la relation

$$\Delta H_T^O = \Delta H_{623}^O + \int_{623}^T \Delta C_p$$

Dans le cas présent $T < 623 \text{ K}$ et les quatre sels sont à l'état sous-refroidi liquide ; ce calcul est réalisé avec l'hypothèse suivante : à l'état liquide sous-refroidi, la capacité calorifique ne varie pas avec la température et elle est choisie égale à celle du corps liquide à la température de fusion.

Pour la réaction d'échange, la variation d'entropie est obtenue en faisant la somme :

$$\Delta S_o = \sum S_{\text{produit}}^o - \sum S_{\text{réagissant}}^o$$

L'évaluation de cette variation d'entropie ΔS_T^o à la température T nécessite donc l'évaluation de l'entropie de chacun des corps intervenant dans l'équation chimique. Soit d'une manière générale :

$$S_T^o = S_{298}^o + \int_{T_o}^{T_{\text{trans.}}} \frac{C_{p(\text{solide})}}{T} dT + \Delta S_{\text{trans.}} + \int_{T_{\text{trans.}}}^{T_{\text{fus.}}} \frac{C_{p(\text{solide})}}{T} dT + \Delta S_{\text{fus.}} + \int_{T_{\text{fus.}}}^T \frac{C_{p(\text{liq.})}}{T} dT$$

dans le cas particulier qui nous intéresse, tous les corps sont liquides bien que T soit inférieure à la température de fusion, donc pour chacun d'eux l'équation précédente devient :

$$S_T^o = S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{C_{p(\text{solide})}}{T} dT + \Delta S_{\text{trans.}}^T + \Delta S_{\text{fus.}}^T$$

De cette manière, en utilisant les valeurs des tableaux III - 23 et III - 53 (26,33) nous trouvons :

$$\Delta G_O = 4,16 + T/10^3 (73,47 + 0,0227 T - 13,98 \ln T) \text{ kcal}$$

Soit à 500 K

$$\Delta G_O = 3,13 \text{ kcal.}$$

Nous utilisons ce dernier résultat pour le calcul du potentiel chimique d'excès du nitrate de lithium dans le domaine de température $490 \text{ K} < T < 523 \text{ K}$

Au moyen de la valeur ainsi calculée pour ΔG_O et à partir des termes binaires intervenant dans la formule d'estimation, nous avons évalué l'enthalpie libre d'excès du solvant LiNO_3 . Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III - 52 et sur la figure III - 59. L'accord entre les valeurs expérimentales et estimées est satisfaisant.

TABLEAU III - 52

N°	$x_{\text{KBr}}^2 10^4$	$10^3 \text{RTLn } f_{\text{LiNO}_3} \text{ kcal.mol.}^{-1}$	
		expérimentale	estimée "I.E."
1	1,5	-	0,35
2	22	3	4,5
3	41	8	8,7
4	51	5	10,7
5	70	13	14,5
6	89	21	18,2
7	114	21	22,8
8	156	29	30,5
9	176	30	34
10	184	30	35,3
11	242	37	45,1
12	394	57	68,7
13	460	64	78,2

TABLEAU III - 53

Sels	LiNO ₃	KBr	KNO ₃	LiBr
$C_{p(\text{solide})} \cdot \text{cal.mol.}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	14,98+0,0212T	10,65+0,00452T + 49/T ²	14,55+0,0284T (28,8)*	11,5+0,00302T
$\Delta C_p \cdot \text{mol.}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	0,49	2,9 (33)	0,7	2 (33)

* la valeur 28,8 représente la chaleur spécifique de KNO₃ solide entre la température de transition (401 K) et la température de fusion (607 K).

2°) MELANGE NITRATE DE POTASSIUM - BROMURE DE LITHIUM.

Les résultats des mesures rassemblés dans le tableau III - 54 ont permis de tracer la courbe du liquidus du mélange nitrate de potassium - bromure de lithium schématisée sur la figure III - 61. Ces résultats expérimentaux montrent bien que le comportement de cette diagonale est plus compliqué que l'autre. L'allure du liquidus ainsi tracé est identique à celles proposées pour les mélanges NaNO₃ - LiBr ⁽³⁷⁾ et LiNO₃ - KCl ⁽⁵⁹⁾. Il semble que pour le mélange KNO₃ - LiBr, il existe un composé (3 KNO₃, 2 LiBr), sa température de fusion est d'environ 425°C.

TABLEAU III - 54

N°	Nombre de moles de LiBr . 10	X _{LiBr}	T _{liquidus}
		0,0	606,9
1	0,601	0,0154	602,5
2	1,002	0,0282	599
3	1,721	0,0427	595,2
4	2,211	0,0542	598
5	2,460	0,0656	603
6	3,758	0,0968	619
7	4,989	0,1207	620
8	6,920	0,1649	651
9	7,999	0,1717	655
10	10,685	0,2273	668
11	11,589	0,2485	683
12	23,292	0,2505	685
13	23,865	0,2560	685
14	15,202	0,2826	693
15	23,292	0,2993	695
16	23,865	0,3081	695
17	17,962	0,3308	694
18	23,865	0,3429	696
19	23,865	0,3794	698
20	23,292	0,4004	698
21	30,438	0,4069	693
22	23,865	0,4496	685
23	37,398	0,4886	681
24	23,292	0,5019	676
25	23,865	0,5252	664
26	30,438	0,5550	647
27	30,438	0,6474	586

TABLEAU III - 54

(suite)

28	37,398	0,6827	570
29	37,398	0,7028	535
30	37,398	0,7108	543
31	30,438	0,7307	570
32	30,438	0,8246	675
33	37,398	0,8504	702

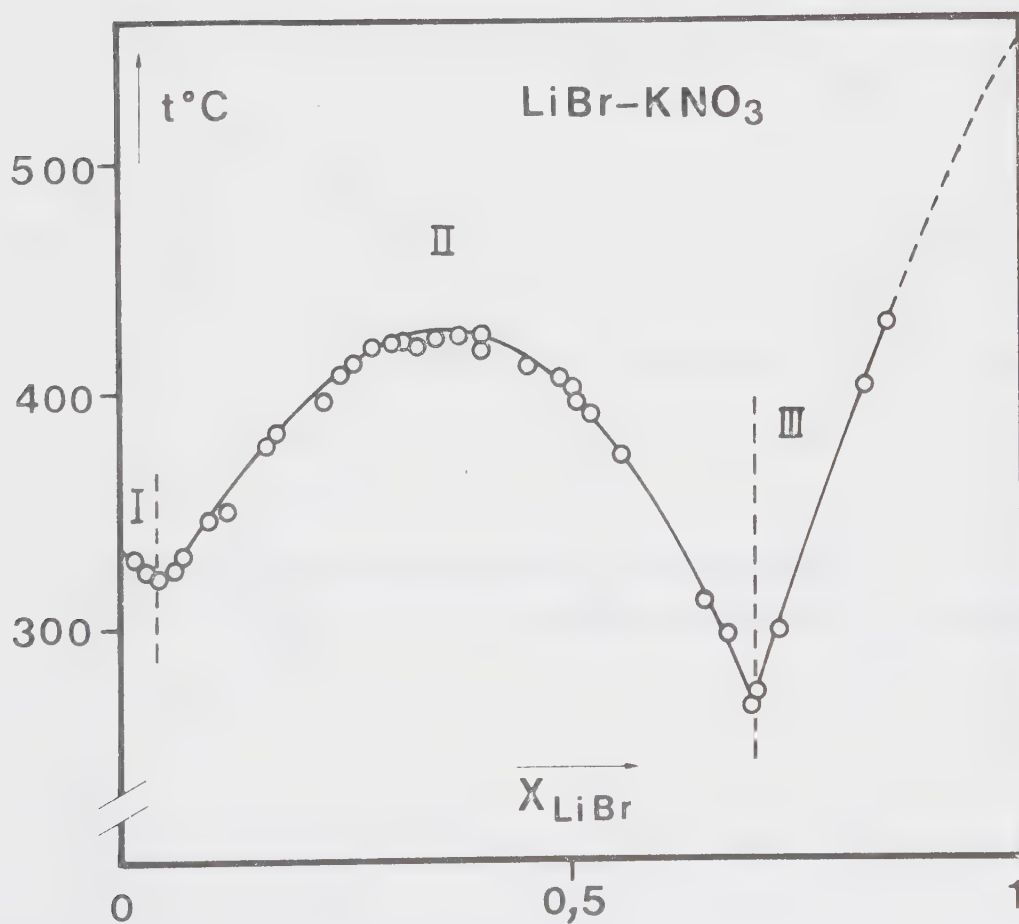


FIGURE III - 61

Sur la figure III - 62 nous donnons l'allure des courbes d'analyse thermique, obtenues respectivement pour des mélanges KNO_3 - LiBr riche en LiBr (courbe III), équimoléculaire (courbe II) et riche en KNO_3 (courbe I).

Lors du refroidissement de ces mélanges, apparaissent les constituants de la paire stable LiNO_3 - KBr, le troisième solide qui se dépose est celui pris en excès au départ.

La courbe d'analyse thermique obtenue pour le mélange équimoléculaire présente en effet, une cassure (correspondant au liquidus) et un palier à environ 216°C , c'est-à-dire à la température eutectique trouvée pour la diagonale stable LiNO_3 - KBr.

Pour des mélanges riches en KNO_3 , la courbe d'analyse thermique présente deux cassures, dues respectivement à l'apparition de la première et de la deuxième phase solide, et un palier dû à un eutectique ternaire des trois sels LiNO_3 , KBr et KNO_3 .

De la même manière pour les mélanges riches en LiBr, les courbes d'analyse thermique présentent deux cassures et un palier correspondant à un deuxième eutectique ternaire LiNO_3 - KBr - LiBr.

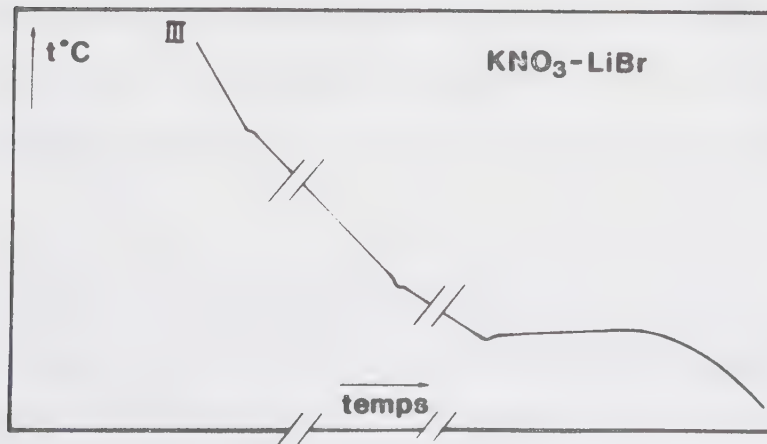
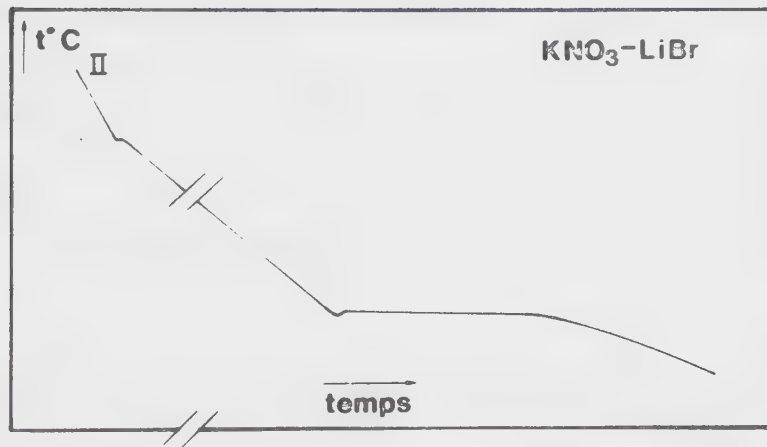
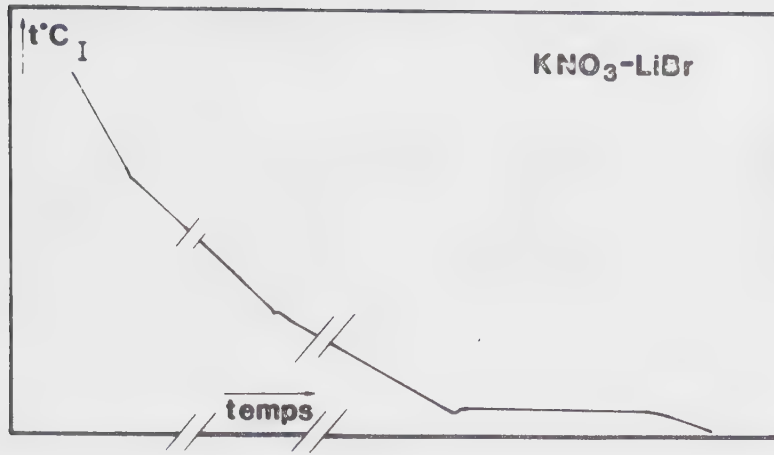


FIGURE III - 62

II - SYSTEME RECIPROQUE (Na^+ , $\text{K}^+ // \text{NO}_3^-$, Br^-).

L'étude calorimétrique de ce système réciproque dont les conclusions ont été données précédemment, conduit à la valeur de 0,97 kcal. à 723 K pour la variation de l'enthalpie d'échange ΔH_o associée à la réaction :



tous les composés étant liquides.

La variation de l'enthalpie libre d'échange ΔG_o associée à cette même réaction à partir des données des tableaux III-31 et III-55^(26,33) est de la forme :

$$\Delta G_o = \Delta H_o - T\Delta S_o = 7,84 - 10^{-3} T (62,034 - 0,00242 T - 7,48 \ln T) \text{kcal.}$$

Pour évaluer ce terme ΔG_o nous avons de la même manière que précédemment ramené l'enthalpie d'échange ΔH_o et l'entropie d'échange ΔS_o à la température T du liquidus.

Comme nous pouvons le constater pour ce système le signe de l'enthalpie libre ΔG_o varie avec la température et d'après la classification que nous avons exposée au premier chapitre ce mélange est un système réciproque réversible.

Ainsi la paire stable n'est pas toujours la même suivant le domaine de température considéré.

TABLEAU III-55

sels	NaNO ₃	KBr	KNO ₃	NaBr
C_p (solide) cal.mol ⁻¹ °C ⁻¹	6,34+0,05332 T (35,7)*	10,65+0,00452 T + 49/T ²	14,55+0,0284 T (28,8)*	11,87+0,0021 T
ΔC_p cal.mol ⁻¹ °C ⁻¹	1,3	2,9 ⁽³³⁾	0,7	1,7 ⁽³³⁾

* - les valeurs 35,7 et 28,8 représentent les chaleurs spécifiques de NaNO₃ et de KNO₃ entre leurs températures de transition (549 K, 401 K) et de fusion respectivement (579 K, 607 K).

1° - MELANGE NITRATE DE SODIUM-BROMURE DE POTASSIUM.

Une étude par analyse thermique de ce mélange a été réalisée pour des mélanges dont les concentrations sont comprises entre 0 et 0,485 en fraction molaire X_{KBr} . Cette dernière limite a été justifiée dans la partie calorimétrique. Le tableau III-56 et la figure III-63 consignent tous les résultats expérimentaux.

- Solutions diluées.

L'hypothèse d'une absence de solubilité à l'état solide permet d'évaluer l'enthalpie de fusion du solvant NaNO₃ à partir de la connaissance de la limite du rapport θ/X_{KBr} pour $X_{KBr} \rightarrow 0$. A partir de nos résultats

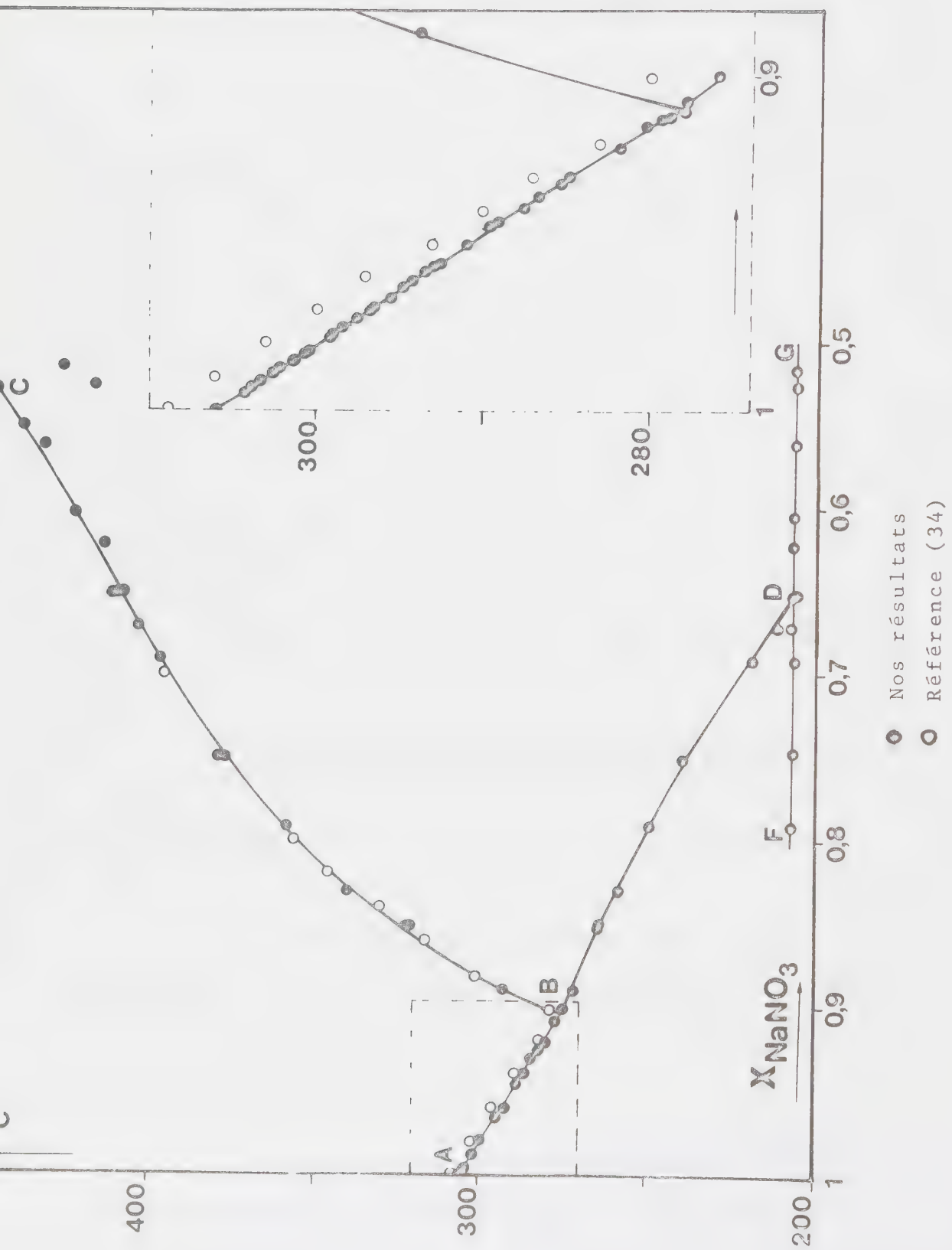


FIGURE III.63

expérimentaux relatifs aux solutions très diluées en KBr, nous avons calculé la valeur de $4,19 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour l'enthalpie de fusion du nitrate de sodium (figure III-64). Pour ce calcul, nous n'avons utilisé que des résultats correspondant aux expériences numérotées de 1 à 26 dans le tableau III-56. Cette valeur est différente de celles données par d'autres auteurs (tableau ci-dessous).

$\Delta H_{\text{fus.}}$ kcal.mol^{-1}	Mode d'obtention	Référence
3,49	calorimétrie	26
3,52	"	55
3,6	"	46
3,85	"	54
3,57	cryometrie	56
3,72	"	(15)
3,72	"	(2)

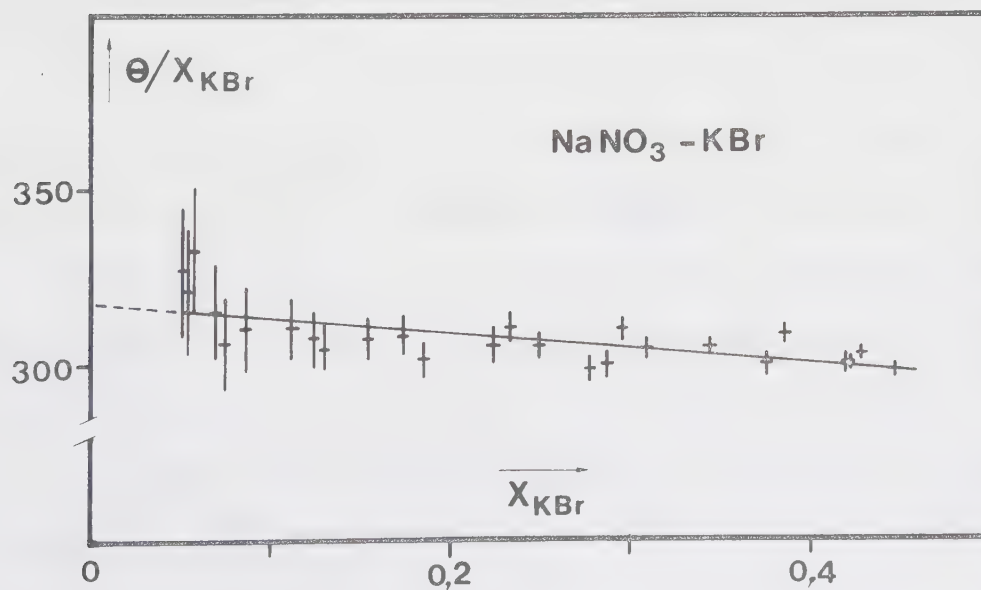


Figure III-64

Cette différence importante nous amène à penser que l'hypothèse de départ n'est pas justifiée pour ce système et l'existence d'une zone de solubilité à l'état solide est à envisager. Par un calcul analogue au précédent, nous pouvons évaluer le coefficient de partage ρ :

$$\rho = \frac{X'_{\text{KBr}}}{X_{\text{KBr}}} \quad \text{où } X'_{\text{KBr}} \text{ représente la fraction molaire de KBr}$$

dans la phase solide et X_{KBr} dans la phase liquide. Il a été montré (57) qu'à la limite lorsque $X_{\text{KBr}} \longrightarrow 0$ le coefficient de partage ρ_0 s'écrit

$$\lim \frac{\theta/X_{\text{KBr}}}{2 \lambda_{\text{NaNO}_3}} = 1 - \rho_0$$

En adoptant pour la constante cryométrique du nitrate de sodium

$$\lambda_{\text{NaNO}_3} \left(\lambda = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{fus.}}} \right)$$

la valeur de 185 nous obtenons : $\rho_0 = 0,143$. La valeur ainsi trouvée pour le coefficient de partage ρ_0 indique que la solubilité à l'état solide est faible sur cette gamme de concentration.

Aucun point caractéristique sur les courbes d'analyse thermique ne permet de confirmer ou d'infirmer l'existence de cette zone de solubilité. Simultanément, nous avons fait des essais par A.T.D. (Appareil SETARAM type D 80). Le thermogramme obtenu pour $X_{\text{KBr}} = 0,024$ est représenté sur la figure III-65 ; un accident existe sur cette courbe (point A) et peut correspondre à l'existence d'un domaine de solubilité à l'état solide. L'effet thermique d'une solubilité à l'état solide paraît trop faible pour pouvoir

être mis en évidence par une méthode thermique.

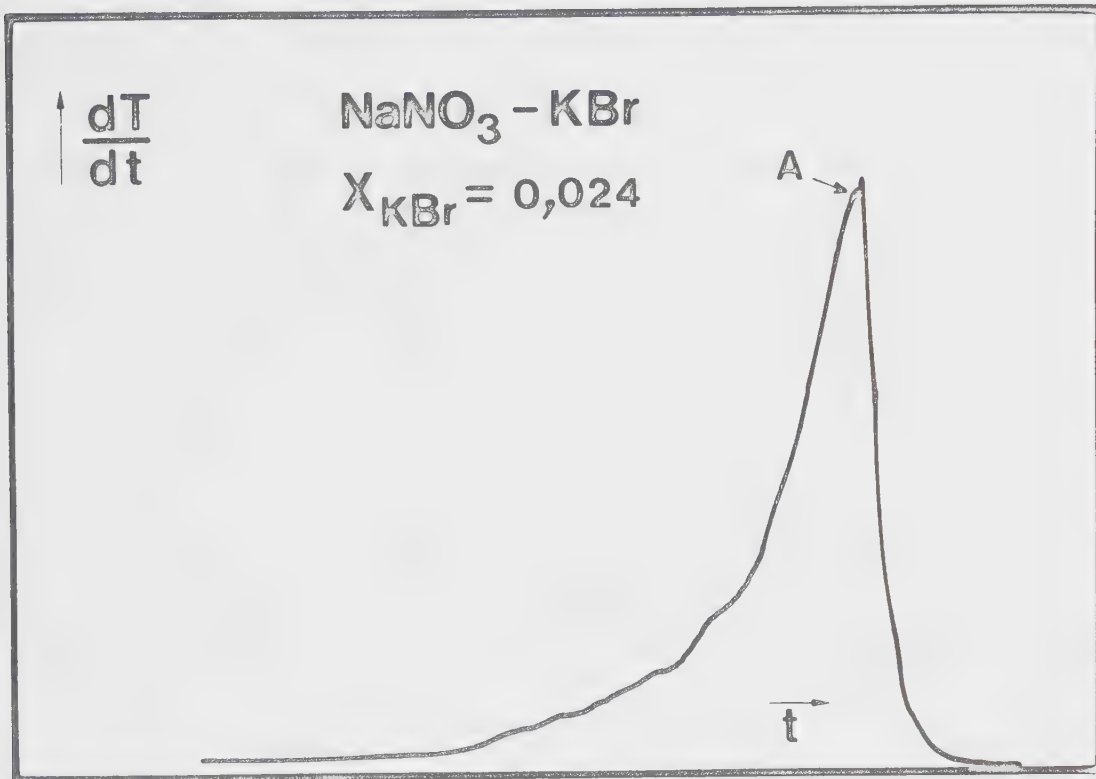


Figure III-65

Sur le diagramme de phase du mélange étudié (Figure III-63) apparaissent plusieurs domaines délimités par les lignes AB, BC, BD et FDG. Conformément au schéma prévu par RICCI ⁽⁵³⁾ pour ce type de mélanges, la ligne AB correspond à l'apparition de nitrate de sodium solide avec la légère solubilité à l'état solide signalée précédemment ; sur la ligne BC la phase solide qui se dépose est constituée de bromure de sodium, sel différent des deux constituants de départ puisque dans ce domaine le mélange $\text{KNO}_3 - \text{NaBr}$ est la diagonale stable du système réciproque $(\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-)$. La ligne BD correspond à l'apparition de la deuxième phase solide, soit dans le cas du mélange étudié du nitrate de sodium. Sur la ligne FDG la réaction exothermique invariante



se produit à la température de 207 °C.

Sur la figure III-66 nous schématisons la courbe d'analyse thermique pour un mélange $X_{\text{KBr}} = 0,26$. Nous pouvons y apercevoir deux cassures et un palier. Comme nous l'avons déjà signalé les deux premières cassures correspondent à l'apparition de la première et de la deuxième phase solide et le palier correspond à la réaction invariante mentionnée ci-dessus.

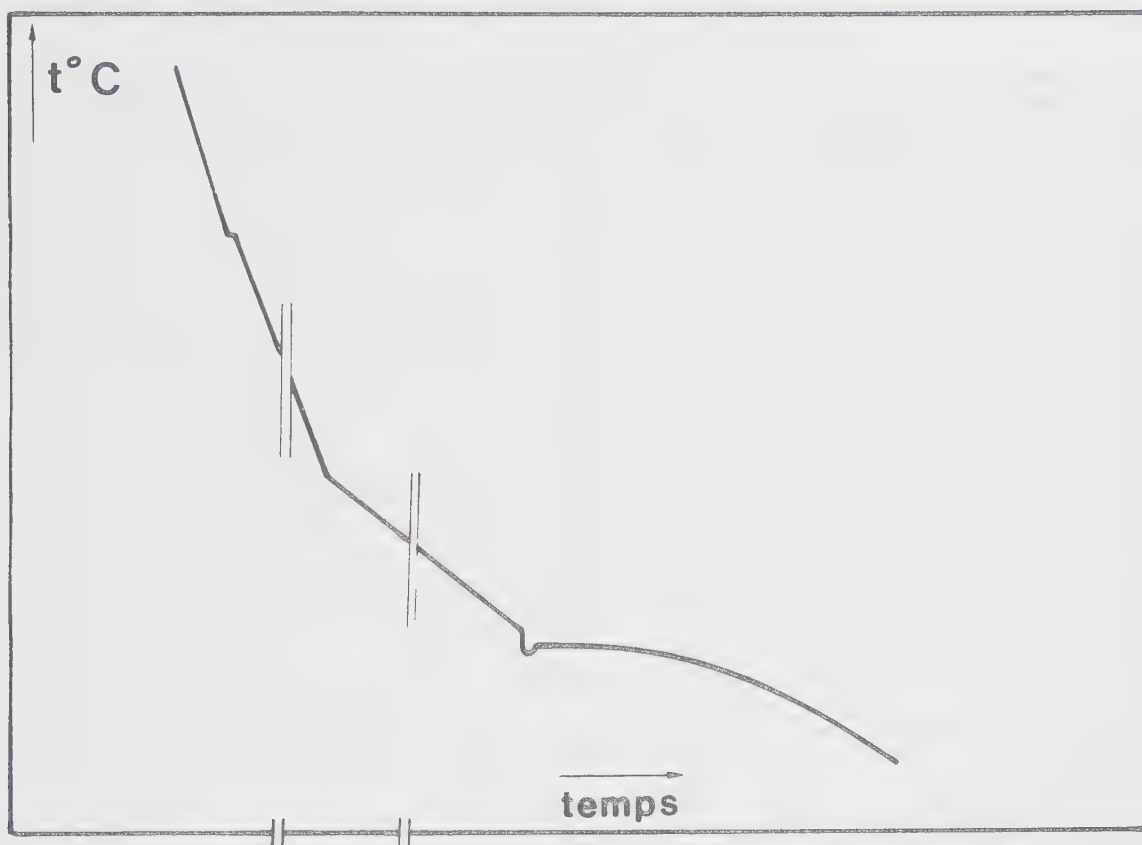


Figure III-66

TABLEAU III-56

N°	Nombre de moles de KBr.10 ³	X _{KBr}	T _{liquidus}	Θ/X_{KBr}
—	—	0	579,0	—
1	3,586	0,0052	577,3	326
2	4,520	0,0056	577,2	321
3	4,582	0,0057	577,1	333
4	5,293	0,0070	576,8	314
5	4,835	0,0075	576,7	306
6	6,907	0,0087	576,3	310
7	9,151	0,0113	575,5	310
8	7,934	0,0124	575,2	307
9	10,588	0,0132	575,0	304
10	11,663	0,0153	574,3	307
11	14,321	0,0175	573,6	308
12	12,685	0,0186	573,4	301
13	18,412	0,0226	572,1	305
14	19,106	0,0232	571,8	310
15	16,436	0,0250	571,4	304
16	27,055	0,0279	570,8	295
17	22,933	0,0287	570,4	300
18	24,556	0,0297	569,8	310
19	20,493	0,0310	569,6	304
20	28,837	0,0347	568,4	305
21	31,174	0,0377	567,7	300

TABLEAU III-56 (suite)

22	31,709	0,0385	567,1	308	
23	41,317	0,0419	566,4	300	
24	27,844	0,0423	566,3	300	
25	35,947	0,0428	566,0	303	
26	30,905	0,0442	565,6	303	
27	29,797	0,0444	565,6	302	
28	46,371	0,0551	562,6	298	
29	44,878	0,0565	562,1	299	
30	50,658	0,0602	560,5	307	
31	42,952	0,0638	559,7	302	
32	49,050	0,0683	558,3	303	
33	48,641	0,0705	557,9	299	
34	53,938	0,0788	555,1	303	
35	69,682	0,0851	553,3	302	
36	64,154	0,0875	552,5	303	
37	62,315	0,0885	551,9	306	
38	63,876	0,0920	551,0	304	
39	64,523	0,1045	549,5	282	
N°	Nombre de moles de KBr.10 ³	X _{KBr}	T ₁	T ₂	T ₃
40	90,199	0,1188	567	546	—
41	117,706	0,1496	595	539	—
42	122,826	0,1574	601	538	481
43	123,169	0,1583	600	538	480
44	143,396	0,1765	614	532	481
45	177,714	0,2127	632	523	480
46	219,71	0,2512	652	513	480

N°	Nombre de moles de KBr.10 ³	X _{KBr}	T ₁	T ₂	T ₃
47	232,954	0,2616	651	508	480
48	293,371	0,3086	671	492	480
49	284,29	0,3305	678	485	481
50	358,052	0,3512	685	—	481
51	316,394	0,3546	685	—	481
52	356,093	0,3821	688	—	481
53	399,593	0,4062	697	—	481
54	459,671	0,4439	706	—	480
55	593,169	0,4753	723	691	481
56	542,646	0,4851	725	703	481

ESSAI D'EVALUATION DU POTENTIEL CHIMIQUE D'EXCES DU NITRATE
DE SODIUM.

Nous avons essayé de calculer le potentiel chimique d'excès du nitrate de sodium sur la gamme de concentration $0,9 < X_{\text{NaNO}_3} < 1$ en utilisant la méthode de calcul déjà utilisée précédemment.

Tout d'abord, nous avons négligé en première approximation, la solubilité à l'état solide et nous avons calculé le potentiel chimique d'excès du nitrate de sodium au moyen de la formule approchée :

$$\mu_{\text{NaNO}_3}^{\text{XS}} = RT \left[\frac{\Delta H_{\text{fus}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) - \ln X_1^* \right]$$

avec $X_1^* = X_{\text{Na}^+} X_{\text{NO}_3^-} = X_{\text{NaNO}_3}^2$

Pour l'enthalpie de fusion du nitrate de sodium, nous avons choisi la valeur moyenne de $3,64 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Les résultats ainsi obtenus pour $\mu_{\text{NaNO}_3}^{\text{XS}}$ sont portés en fonction de X_{KBr}^2 sur la figure III-67 et dans le tableau III-57.

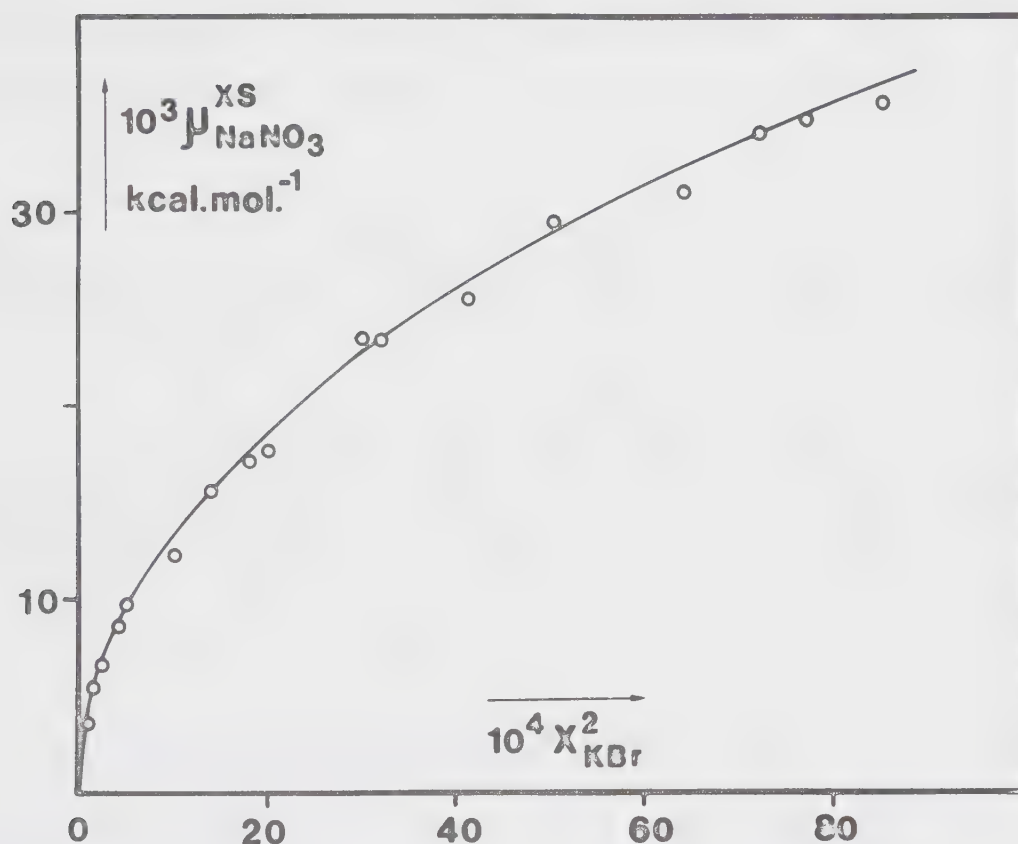


Figure III-67

Nous avons essayé, d'autre part, de comparer ces valeurs du potentiel chimique d'excès à celles que l'on peut obtenir par estimation à l'aide du modèle en " ions entourés ". Comme dans le cas du mélange $\text{LiNO}_3 - \text{KBr}$, nous avons ramené les entropies de formation, de transition et de formation de chaque sel et le terme ΔH_O à la température T du liquidus. De cette manière et en portant nos résultats calorimétriques relatifs aux systèmes binaires à ion commun dans la relation d'estimation, nous obtenons pour la variation du potentiel chimique d'excès du nitrate de sodium l'expression :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{NaNO}_3}^{\text{XS}} &= x_{\text{KBr}}^2 \left[7,92 - 10^{-3} T (62,034 - 0,00242 T - 7,48 \ln T) \right] \\ &\quad - 0,18 x_{\text{KBr}}^3 \text{ kcal.mol.}^{-1} \end{aligned}$$

Les valeurs ainsi obtenues pour le potentiel chimique d'excès du nitrate de sodium sont nettement inférieures à celles trouvées expérimentalement (Tableau III-57 colonne a)

TABLEAU III-57

N°	$10^4 x_{\text{KBr}}^2$	$10^3 RT \ln f_{\text{NaNO}_3} \text{ kcal.mol}^{-1}$		
		exp. a	exp. b	modèle " I.E. "
1	1	4	0,3	0,05
2	2	5,6	0,6	0,1
3	3	6,3	0,6	0,1
4	5	8,6	1,2	0,2
5	6	9,7	1,6	0,3
6	10	12,2	2,1	0,4
7	14	15,7	3,5	0,6
8	18	17,1	3,6	0,7

9	20	17,4	3,2	0,8
10	30	23,6	5,9	1,3
11	32	23,7	5,5	1,4
12	41	25,3	4,9	1,8
13	50	29,4	7,0	2,3
14	62	30,8	5,8	2,8
15	72	34	7,1	3,3
16	77	34,5	6,8	3,6
17	85	35,3	6,3	4,0

Nous avons pensé que cette différence importante pouvait être due à l'approximation utilisée en négligeant la solubilité à l'état solide.

Nous avons donc, dans un second stade, tenu compte de ce phénomène dans le calcul du potentiel chimique d'excès. Pour cela, nous admettons que le coefficient de partage ρ_0 déjà calculé, reste constant dans le domaine de concentration $0,9 < X_{\text{NaNO}_3} < 1$.

Dans ces conditions, il est possible d'écrire

$$f_1 (\text{liq.}) = \frac{a_1 (\text{liq.})}{X_1^* (\text{liq.})} \quad \text{et} \quad f_1 (\text{solide}) = \frac{a_1 (\text{solide})}{X_1^* (\text{solide})}$$

Dans l'hypothèse d'idéalité de la solution solide ($f_1 (\text{solide}) = 1$), le logarithme du coefficient d'activité de NaNO_3 dans la phase liquide est donné par la formule approchée :

$$\ln f_1 (\text{liq.}) = \left[\frac{\Delta H_{\text{fus.}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) - \ln \frac{X_1^* (\text{liq.})}{X_1^* (\text{solide})} \right]$$

En utilisant cette dernière relation pour le calcul du potentiel chimique d'excès du NaNO_3 ($\mu_{\text{NaNO}_3}^{\text{XS}} = RT \ln f_1$), nous trouvons des valeurs plus proches que celles obtenues par estimation. (Voir tableau III-57 colonne b).

La concordance trouvée entre valeurs estimées et calculées à partir de l'expérience est relativement satisfaisante compte tenu de leur faible valeur (6 cal.mol.^{-1} au maximum) et des hypothèses nécessaires au calcul. En effet, les potentiels chimiques d'excès sont faibles puisque dans le système réciproque étudié les quatre mélanges binaires sont à faible interaction (voir résultats calorimétriques) et que le terme d'échange, prépondérant dans ce cas, est également faible.

2°) MELANGE NITRATE DE POTASSIUM-BROMURE DE SODIUM.

Le mélange nitrate de potassium-bromure de sodium constitue la diagonale instable à la température ambiante. Les résultats d'analyse thermique obtenus pour ce mélange sont rassemblés dans le tableau III-58 et sur la figure III-68. L'allure du diagramme de phase tracé est proche de celle du diagramme obtenu pour l'autre diagonale.

- Solutions diluées.

Pour des solutions très diluées en bromure de sodium, nous avons porté sur la figure III-69 et le tableau III-58 les variations du rapport θ/X_{NaBr} en fonction de X_{NaBr} . La valeur limite de ce rapport lorsque $X_{\text{NaBr}} \longrightarrow 0$ conduisait, dans l'hypothèse d'une solubilité négligeable à l'état solide à une enthalpie de fusion pour le nitrate de potassium de

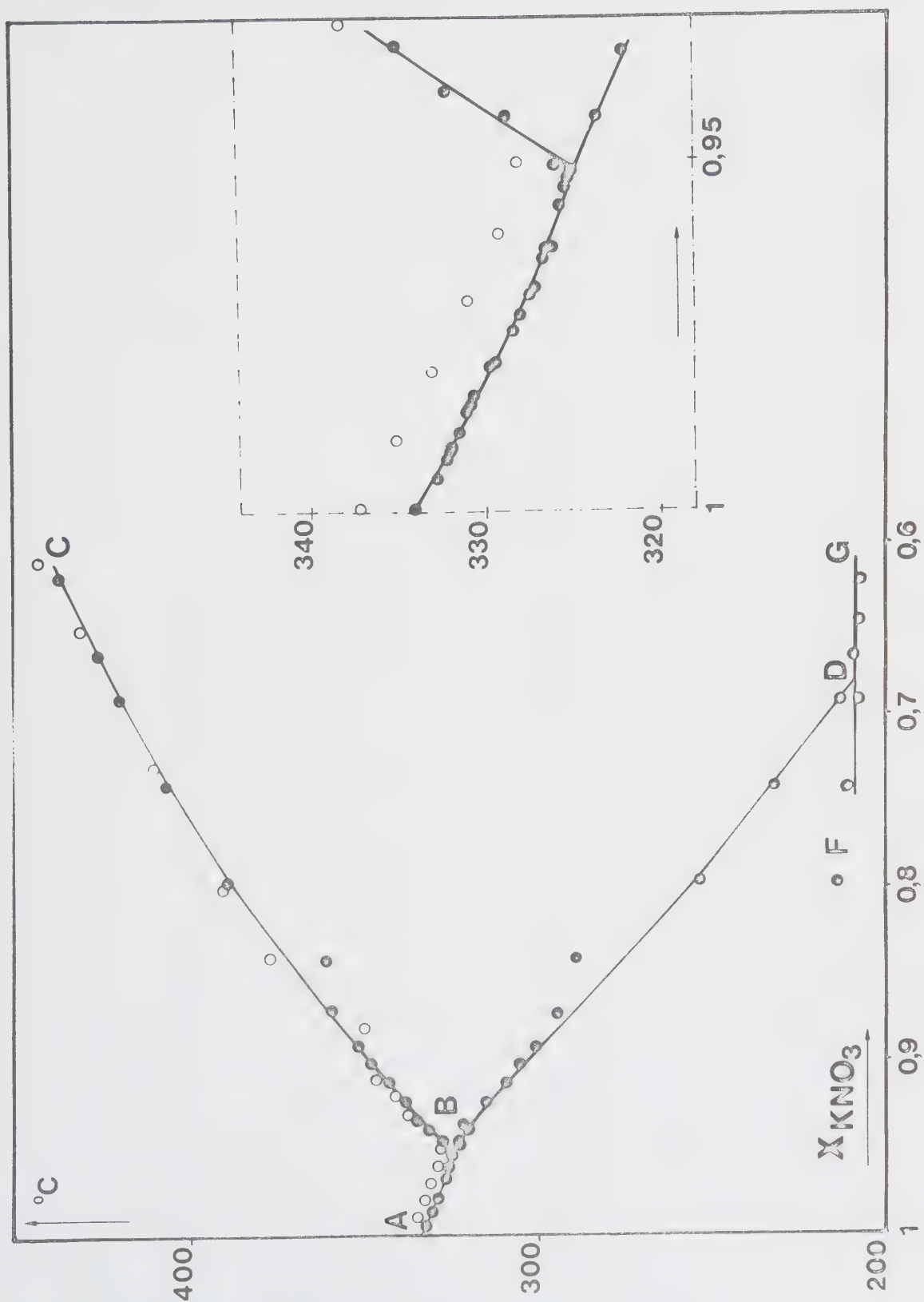


FIGURE III.68

TABLEAU III-58

N°	Nombre de moles de NaBr.10 ³	X _{NaBr}	T _{liquidus}	θ/X_{NaBr}
1	—	0,0	607	—
2	2,628	0,0038	606,0	260
3	4,367	0,0058	605,7	224
4	3,781	0,0063	605,5	238
5	4,856	0,0080	605,2	225
6	6,727	0,0086	605,0	233
7	6,103	0,0088	604,9	238
8	7,121	0,0109	604,6	220
9	10,089	0,0137	604,0	219
10	10,115	0,0146	603,7	226
11	8,865	0,0147	603,8	217
12	13,678	0,0173	603,4	209
13	10,894	0,0177	603,0	225
14	14,259	0,0205	602,5	220
15	14,311	0,0226	602,2	212
16	14,023	0,0231	602,1	212
17	17,959	0,0256	601,4	219
18	17,204	0,0277	601,0	216
19	22,055	0,0313	600,5	207
20	19,268	0,0315	600,5	206
21	23,928	0,0319	600,0	219
22	17,420	0,0361	599,8	200
23	16,452	0,0375	599,6	197
24	23,623	0,0376	599,5	199

SUITE DU TABLEAU III-58

25	27,004	0,0435	598,6	193
26	25,371	0,0459	598,4	187
27	29,436	0,0465	598,3	187
28	40,127	0,0491	598,0	183

	Nombre de moles de NaBr.10 ³	X _{NaBr}	T ₁	T ₂	T ₃
29	35,059	0,0559	602	596,6	—
30	54,959	0,0660	608	595,4	—
31	65,215	0,0774	613	588,3	—
32	74,467	0,0874	617	582	—
33	85,324	0,0989	621	579,5	—
34	96,071	0,1100	625	574	—
35	78,639	0,1171	631	569	—
36	115,316	0,1292	632	569	—
37	105,261	0,1507	643	554	—
38	81,717	0,1601	634	563	—
39	110,449	0,2048	662	526,5	486
40	149,908	0,2591	680	505	483
41	194,173	0,3117	693	487	481
42	216,672	0,3357	699	482	481
43	205,461	0,3400	701	—	480
44	263,342	0,3805	710	—	480
45	328,869	0,4341	720	—	480

6,1 kcal.mol⁻¹. Ce résultat est très différent des valeurs données par différents auteurs. (voir tableau ci-dessous).

$\Delta H_{\text{fus.}}$ kcal.mol. ⁻¹	Mode d'obtention	Référence
2,30	calorimétrie	46
2,57	"	54
2,80	"	26
2,39	cryométrie	15
2,400	"	2

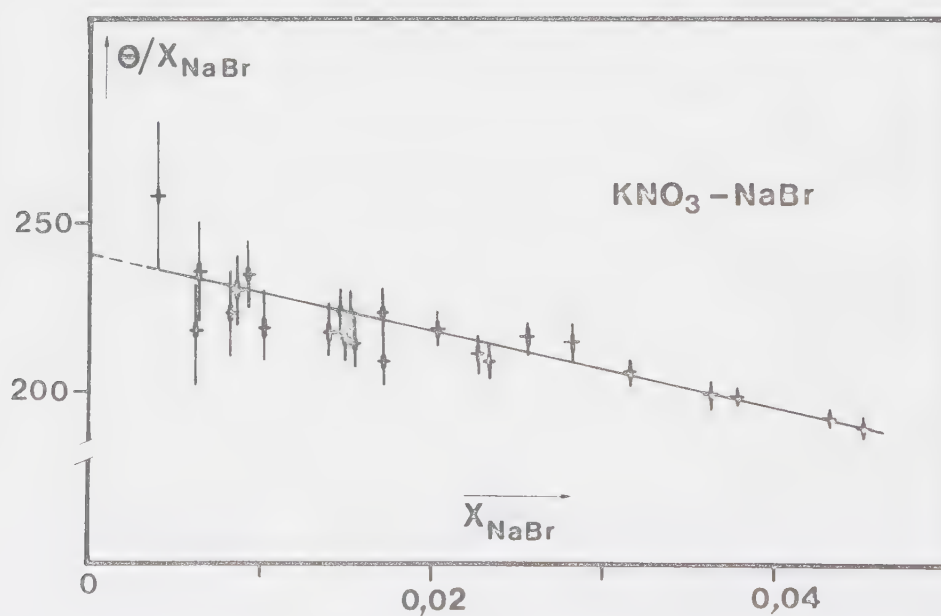


Figure III-69

Cette différence peut être interprétée suivant deux hypothèses :

- existence d'une zone de solubilité à l'état solide qui conduit à une valeur de 0,54 pour le coefficient de partage ρ_0 , beaucoup plus élevée que celle obtenue pour des solutions très diluées de bromure de potassium dans le nitrate de sodium, alors que dans les deux cas, les ions en présence sont les mêmes ; de plus les courbes obtenues par analyse thermique et analyse thermique différentielle ne permettent pas de mettre en évidence l'existence d'une telle solubilité à l'état solide.

- formation d'un eutectique binaire $\text{KNO}_3 - \text{KBr}$, KNO_3 pour des solutions très diluées en KBr et à la température très proche de celle de fusion de KNO_3 ,
(34)
comme c'est le cas pour le système binaire $\text{KNO}_3 - \text{KBr}$. Dans ces conditions un calcul analogue au précédent, mais utilisant comme solvant cet eutectique permet d'obtenir la valeur de $3,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour l'enthalpie de fusion du nitrate de potassium. Ce nouveau résultat est plus compatible avec ceux donnés dans le tableau précédent.

REMARQUE.

Les trois ions NO_3^- , Br^- et K^+ sont responsables de la formation d'un tel eutectique ; en utilisant cette hypothèse pour le mélange réciproque $\text{KNO}_3 - \text{LiBr}$, qui comporte ces mêmes ions, nous obtenons, à partir des résultats relatifs à des solutions très diluées en LiBr une valeur comparable pour l'enthalpie de fusion de KNO_3 .

Sur le diagramme de phase schématisé sur la figure III-68, nous pouvons distinguer les lignes d'équilibre AB, BC, BD et FDG. Le long de la

ligne AB, la phase solide qui dépose, suivant l'hypothèse précédente est constituée de KNO_3 - KNO_3 , KBr. Sur la ligne BC, la phase solide déposée est du bromure de sodium. La ligne d'équilibre BD correspond à l'apparition de la deuxième phase solide. Le long de la ligne FDG, la réaction invariante peut être interprétée suivant :



La température de 208 °C à laquelle cette réaction se produit est identique à un degré près à celle trouvée dans le cas de l'autre diagonale. Les courbes d'analyse thermique obtenues pour des mélanges dont

$$0,15 < X_{\text{NaBr}} < 0,34$$

présentent deux cassures et un palier. L'allure de ces courbes est identique à celle donnée sur la figure III-66. Comme dans le cas précédent, les deux cassures correspondent à l'apparition de la première et de la deuxième phase solide et le palier correspond à la réaction invariante.

ESSAI D'INTERPRETATION ENERGETIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

a) MELANGES BINAIRES A ION COMMUN.

Comme nous l'avons rappelé au chapitre I la variation d'enthalpie résultant du mélange de deux sels AB et A'B fait intervenir des énergies d'origine diverse : coulombienne, polarisation, répulsion de type London-Van der Waals ... Moyennant certaines approximations, l'enthalpie de mélange peut s'écrire

$$\Delta H = K X_A X_{A'} \left[\Delta U_C + \Delta U_P + \Delta U_R^{++} \right]$$

les deux premières contributions (coulombienne et polarisation) ΔU_C et ΔU_P sont négatives, tandis que l'énergie de dispersion de LONDON est positive. Le premier terme est fonction des rayons ioniques, le second dépend à la fois des rayons ioniques et de la polarisabilité de l'anion commun B, tandis que le terme de dispersion ΔU_R^{++} (3^e terme) dépend des rayons ioniques, des polarisabilités des cations et de leurs potentiels d'ionisation.

Les deux premières contributions en première approximation peuvent être représentées sous la forme :

$$\Delta U_{C-P} = K' X_A X_{A'} \delta^2$$

$$\text{avec } \delta = \left(\frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2} \right)$$

Dans ces conditions, nous pouvons écrire :

$$\frac{\Delta H}{X_A X_{A'}} - \Delta U_R^{++} = K \Delta U_{C-P} \delta^2$$

Pour les mélanges à anion commun étudiés, nous avons calculé le terme ΔU_R^{++} suivant l'approximation (26) :

$$\Delta U_R^{++} = \frac{N^0 z}{2} \left[\left| U_{AA'}^{++} \right|^{1/2} - \left| U_{A'A'}^{++} \right|^{1/2} \right]^2$$

Pour le nombre de coordination z , nous avons choisi la valeur de 10, valeur en accord avec les résultats de LEVY (60), U_{AA}^{++} et $U_{A'A'}^{++}$ sont de la forme :

$$U_{i-j}^{++} = \left[-\frac{3}{2} S'' \alpha_i \alpha_j \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \right] / d_{ij}^6$$

S'' est une constante : sa valeur varie entre 1 et 2, pour ce calcul, elle a été prise égale à 1,8, valeur proposée par BLANDER (26). Pour le rayon ionique $r_{NO_3^-}$ nous avons choisi la valeur de 1,93 Å proposée par KLEPPA (35), valeur cohérente avec les données calorimétriques. Le rayon ionique de l'ion hydroxyde OH^- est égale à 1,53 Å (63), les autres rayons ioniques sont ceux donnés par PAULING (36). Les valeurs de α et I sont celles données par BLANDER (26), d_{AA} est obtenu suivant l'approximation (61).

$$d_{AA} = 2^{1/2} d_{AB} \quad \text{avec} \quad d_{AB} = r_{A^+} + r_{B^-}$$

où r_i représente le rayon ionique d'espèce i .

Cette approximation revient à supposer que la structure à courte distance du liquide est voisine de celle du chlorure de sodium.

La figure III-70 donne la représentation de $\left[4 \Delta H_{O,5^-} - \Delta U_{AA'}^{++} \right]$ en fonction de δ^2 pour les systèmes de nitrates alcalins fondus. Elle a été proposée par KLEPPA (3,13). Nous l'avons vérifiée en y ajoutant nos propres

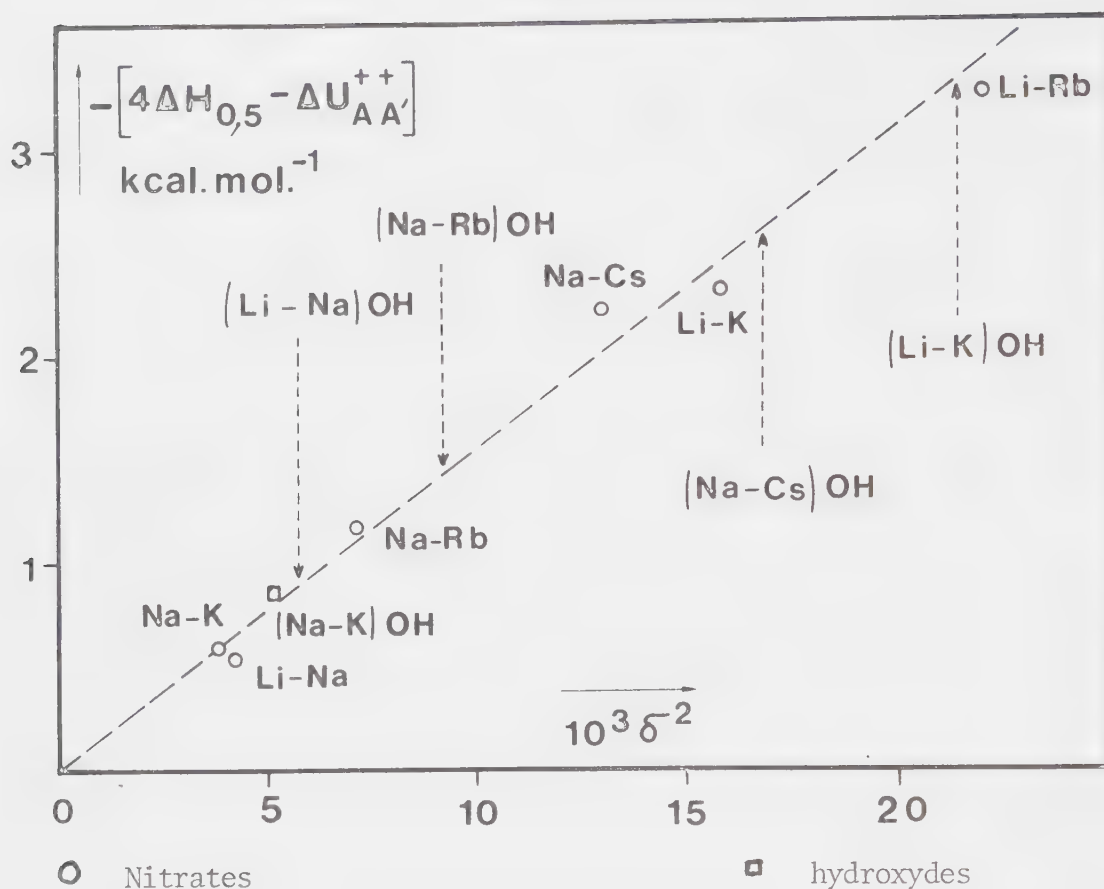
résultats pour les binaires $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ et $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$. La concordance est satisfaisante.

La même représentation pour le système $\text{NaOH} - \text{KOH}$ permet de constater que le point représentatif de ce mélange se place correctement sur cette droite.

Ceci suggère donc l'hypothèse que les interactions en milieux nitrate et hydroxyde sont semblables ; compte tenu des difficultés expérimentales pour l'obtention des enthalpies de formation des mélanges d'hydroxydes alcalins, il nous a semblé intéressant d'utiliser cette hypothèse afin d'estimer l'enthalpie de mélange ΔH à la concentration équimoléculaire pour ces mélanges (voir tableau ci-dessous).

TABEAU III-59

Systèmes	$\text{LiOH} - \text{NaOH}$	$\text{LiOH} - \text{KOH}$	$\text{LiOH} - \text{RbOH}$	$\text{NaOH} - \text{RbOH}$
$- 4 \Delta H_{0,5}$ kcal mol^{-1}	0,9	2,1	4,0	1,2
Systèmes	$\text{NaOH} - \text{CsOH}$	$\text{LiOH} - \text{CsOH}$		
$- 4 \Delta H_{0,5}$ kcal mol^{-1}	1,8	5,5		



$$\delta = \left(\frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2} \right)$$

Figure III-70

Nous avons calculé la variation d'énergie de dispersion de LONDON s'exerçant entre deux anions i et j

$$U_{ij}^{--} = \left[-\frac{3}{2} S'' \alpha_i \alpha_j I_i I_j / (I_i + I_j) \right] / d_{ij}^6$$

Comme précédemment, nous avons adopté pour S'' la valeur généralement admise ⁽²⁶⁾ de 1,8. Les polarisabilités α et les affinités électroniques relatives aux différents anions sont rassemblées dans le tableau III-60.

TABLEAU III-60

Ions	Affinité électronique kcal mol ⁻¹	Polarisabilité Å ³
OH ⁻	42,2 (65)	1,22 (64)
NO ₃ ⁻	89,5 (66)	3,81 (64)
Br ⁻	77,5 (65)	4,16 (64)

Les termes I_i et I_j , intervenant dans la formulation précédente de l'énergie de dispersion, ont été pris égaux à 0,75 fois l'affinité électronique des anions i et j , conformément à l'hypothèse de MAYER (67).

Les résultats obtenus pour la variation d'énergie de dispersion de LONDON rapportée à une mole lors de la réaction de mélange sont regroupés dans le tableau III-61.

TABLEAU III-61

SYSTEMES	ΔU_R^{--} cal mol ⁻¹
LiNO ₃ - LiBr	0,2
NaNO ₃ - NaBr	0,04
KNO ₃ - KBr	0,01
NaNO ₃ - NaOH	1100
KNO ₃ - KOH	532

Comme on peut le voir pour les trois premiers mélanges, l'énergie de dispersion de LONDON est faible et ne peut pas expliquer le comportement endothermique de ces mélanges. KLEPPA⁽³³⁾ fait remarquer l'importance de l'énergie de répulsion à courte distance dans de tels mélanges. Il suppose que la dimension du cation commun est telle que les deux anions proches voisins ne sont pas parfaitement séparés et dans ces conditions la variation d'énergie due au potentiel de répulsion devient importante. Cette interprétation est équivalente de celle proposée par FLOOD⁽⁶⁸⁾ dans sa discussion pour le comportement des mélanges chlorures-bromures fondus; il suppose, lorsque le cation commun est relativement petit par rapport aux anions en présence, que l'effet de mélange est en général endothermique. Donc, il est possible d'expliquer le comportement de trois premiers systèmes étudiés par l'introduction de l'importance du potentiel de répulsion à courte distance. Toutefois, il est à noter que les rayons de NO_3^- et Br^- sont quasi identiques

$$r_{\text{NO}_3^-} = 1,93 \text{ \AA}^{(35)} , \quad r_{\text{Br}^-} = 1,95 \text{ \AA}^{(36)}$$

Dans ces conditions, la variation d'énergie coulombienne et polarisation (contribution négative à l'énergie de mélange), qui est en première approximation proportionnelle à la différence entre les rayons ioniques de ces deux ions, est très faible.

Pour les deux derniers systèmes $\text{NaNO}_3 - \text{NaOH}$ et $\text{KNO}_3 - \text{KOH}$ avec un effet de mélange exothermique, la différence de taille entre le cation commun et les anions est moins marquée que précédemment, de plus la différence entre les rayons ioniques de deux anions est beaucoup plus grande que dans le cas précédent, $r_{\text{OH}^-} = 1,53 \text{ \AA}^{(63)}$, $r_{\text{NO}_3^-} = 1,93 \text{ \AA}^{(35)}$

De ce fait la contribution à la variation d'énergie d'origine coulombienne et polarisation essentiellement négative joue un rôle prépondérant et cette contribution est responsable de l'effet exothermique mesuré pour ces deux derniers systèmes à ion commun étudiés.

b) SYSTEMES RECIPROQUES.

Dans le cas des mélanges réciproques les interactions entre les ions sont plus complexes que celles intervenant dans des mélanges à ion commun. Dans de tels mélanges, la variation d'énergie peut être due en même temps aux interactions entre les ions les plus proches voisins de charges opposées et à celles entre ions plus proches voisins de charges identiques. Les dernières interactions traduisent les propriétés spécifiques des mélanges binaires à ion commun limitant le système réciproque envisagé et ont déjà été discutées précédemment. Les interactions spécifiques du système réciproque sont celles se produisant entre ions de charge différente liées à la réaction d'échange déjà définie :



Si les quatre sels intervenant dans la réaction précédente étaient à l'état solide, il serait possible de relier théoriquement l'enthalpie d'échange aux "énergies réticulaires" de la façon suivante : soit H_{AB} l'enthalpie de formation du sel solide AB à partir des espèces ioniques gazeuses A^+ et B^- , et $H_{A'B'}$, $H_{AB'}$ et $H_{A'B}$ celles obtenues de manière similaire pour les sels solides A'B', AB', A'B ; dans ces conditions, la variation d'enthalpie $\Delta H'_O$ associée à la réaction d'échange à l'état solide :



s'écrit :

$$\Delta H'_O = H_{AB'} + H_{A'B} - H_{AB} - H_{A'B'}$$

A l'état fondu il est possible de supposer par analogie que l'enthalpie de formation de AB est donnée par

$$H_{AB} = \frac{K}{d_{AB}}$$

où d_{AB} est la distance entre A^+ et B^- dans le sel AB, K est une constante de proportionnalité incluant les énergies d'origines diverses (coulombienne, répulsion)

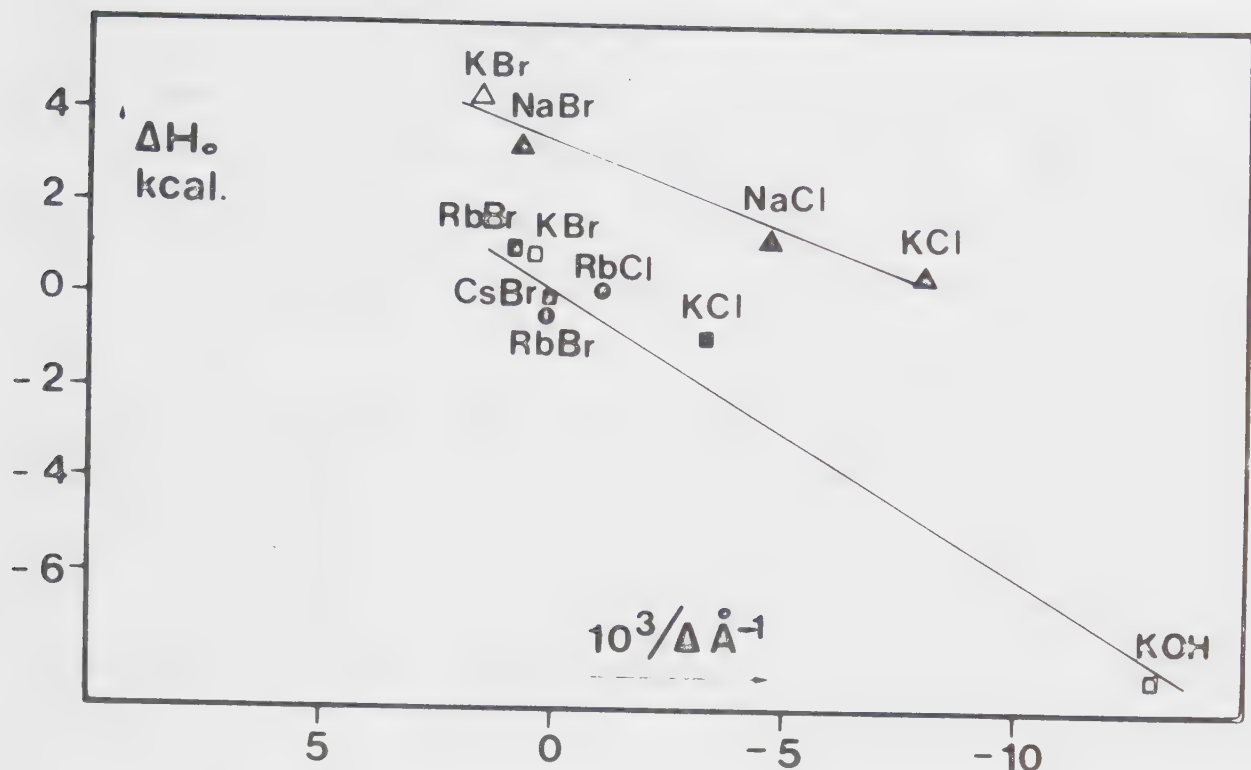
En supposant que le terme K ne varie pas d'un sel à l'autre, ceci conduit pour l'enthalpie d'échange à l'expression

$$\Delta H'_O = K \left[\frac{1}{d_{AB'}} + \frac{1}{d_{A'B}} - \frac{1}{d_{AB}} - \frac{1}{d_{A'B'}} \right]$$

Ce résultat tient compte de fait que les enthalpies de fusion des divers sels sont peu différentes et faibles devant les énergies de réseau.

Pour les trois systèmes réciproques que nous avons étudiés, nous avons porté sur la figure III-71 la variation de l'enthalpie d'échange $\Delta H'_O$ en fonction du facteur $1/\Delta$.

$$\frac{1}{\Delta} = \left[\frac{1}{d_{AB'}} + \frac{1}{d_{A'B}} - \frac{1}{d_{AB}} - \frac{1}{d_{A'B'}} \right]$$



- | | | |
|------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| $\square$ ce travail | $\blacksquare$ Référence (35) | (solvant NaNO_3) |
| $\circ$ ce travail | $\bullet$ Référence (35) | (solvant KNO_3) |
| $\triangle$ ce travail | $\blacktriangle$ Référence (35) | (systemes comportant Li^+) |

Figure III-71

Sur cette même figure, nous avons également reporté les résultats obtenus par KLEPPA ⁽³⁵⁾ pour d'autres systèmes réciproques comportant l'ion NO_3^- . Nous avons ramené ces derniers résultats à un état de référence liquide.

Les points représentatifs de chaque système se placent en deux séries différentes suivant la nature du nitrate alcalin pris comme constituant du départ : le nitrate de potassium et de sodium semblent jouer un rôle comparable tandis que les systèmes comportant du nitrate de lithium présentent des valeurs nettement différentes pour l'enthalpie d'échange.

Ce comportement différent des systèmes comportant l'ion Li^+ peut être relié ⁽³⁵⁾ à une énergie de cohésion anormalement faible des halogénures de lithium solides où à une énergie de cohésion anormalement élevée pour le nitrate de lithium liquide ; d'autre part, en raison de son petit rayon ionique, l'ion Li^+ pourrait s'approcher de l'ion nitrate non sphérique davantage que les autres ions alcalins.

§

§

§

CHAPITRE IV

EVALUATION SUR TOUT LE DOMAINE DE CONCENTRATION
DES ENTHALPIES DE FORMATION DES SYSTEMES
RECIPROQUES DE SELS FONDUS

INTRODUCTION.

Il est bien évident que les problèmes énergétiques sont d'une importance capitale pour le monde moderne et seront la préoccupation principale des chercheurs et techniciens jusqu'à la fin du vingtième siècle.

Si la recherche d'énergies d'origine nouvelle paraît indispensable, il n'en demeure pas moins que les problèmes de transfert et de stockage d'énergie deviendront préoccupants à brève échéance.

Malgré dans ce domaine une désaffection peu justifiée envers les fluides ioniques fondus au cours de la dernière décennie, il apparaît à la lumière des études prospectives faites récemment ⁽¹⁾⁽²⁾ et des résultats expérimentaux obtenus entre 1950 et 1960, que ces mélanges joueront un rôle important pour le transfert et le stockage de l'énergie. Il nous faut rappeler que les résultats obtenus aux Etats-Unis avec de petits réacteurs nucléaires refroidis par des mélanges ioniques, étaient très encourageants, mais l'utilisation des milieux ioniques fondus du seul point de vue technologique n'est pas sans problème. Par exemple il faut connaître

- l'agressivité de ces sels vis-à-vis des matériaux les contenant (tuyaux, pompes...)
- leur température et leur chaleur de fusion ainsi que leur variation de volume à la solidification
- leur capacité calorifique

Il serait relativement simple de répondre à ces questions si les mélanges utilisés n'étaient constitués que de deux sels. Mais il faut s'attendre - c'est un fait industriel général - à ce que les mélanges

retenus pour leurs propriétés thermiques, comprennent au moins 3 constituants.

Dans ces conditions, nous pensons que la meilleure approche de ces problèmes est la voie thermodynamique ; en effet et les exemples qui vont suivre le montreront, les résultats généraux de la théorie de l'ion entouré, permettent d'évaluer dans tout le domaine de concentration les fonctions thermodynamiques de mélanges. Nous pensons que ce travail est une première étape vers la détermination des surfaces du liquidus des diagrammes d'équilibre à partir des fonctions d'excès, ce qui nous amène à la connaissance des températures de changement de phases de ces mélanges. Une vérification expérimentale reste indispensable mais ne demande qu'un nombre limité de points.

II-MODE DE REPRESENTATION D'UN SYSTEME RECIPROQUE.

1°) en concentration

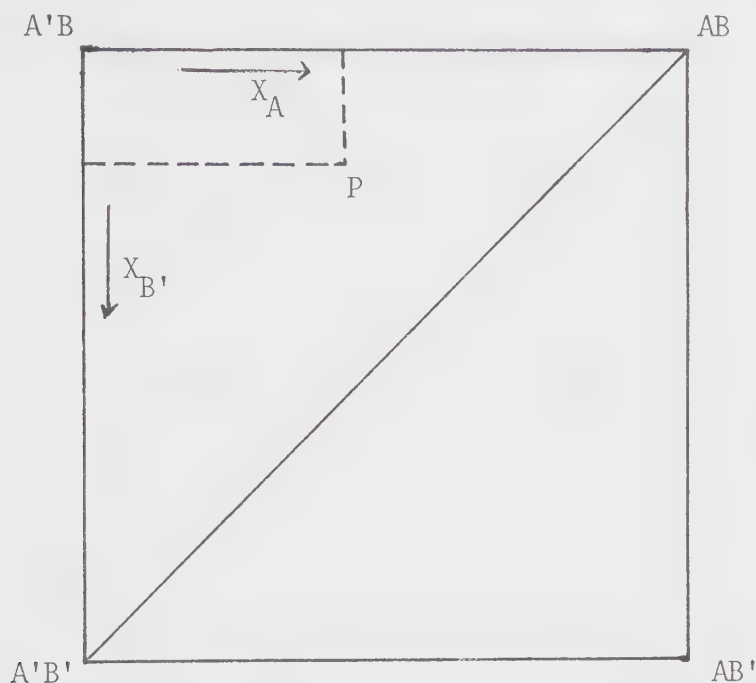
Nous avons déjà indiqué qu'un mélange réciproque du type $A^+, A'^+ // B^-, B'^-$ est caractérisé par la réaction d'échange :



A cette réaction est reliée une enthalpie d'échange ΔH_0 .

Pour définir un tel système dans lequel les quatre constituants ne sont pas indépendants (relation 1), il suffit de connaître les concentrations de trois d'entre eux.

Pour la représentation graphique nous avons choisi un carré de côté unité dont les quatre sommets correspondent aux quatre sels purs



Ce carré est divisé en deux triangles - dit triangles de compatibilité par la diagonale stable du système réciproque étudié, les fractions anioniques X_B et $X_{B'}$, et cationiques X_A et $X_{A'}$, sont données par :

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_{A'}}$$

$$X_{A'} = \frac{n_{A'}}{n_A + n_{A'}} = 1 - X_A$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_B + n_{B'}}$$

$$X_{B'} = \frac{n_{B'}}{n_B + n_{B'}} = 1 - X_B$$

et sont référées sur deux côtés adjacents du carré. Ainsi la composition d'un point P de concentration quelconque est définie en fonction de trois des quatre sels arbitrairement choisis par la connaissance de X_A et $X_{B'}$.

2°) Représentation d'une quatrième variable (température, fonction d'excès).

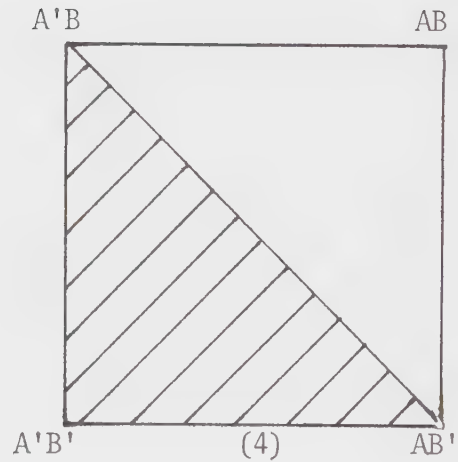
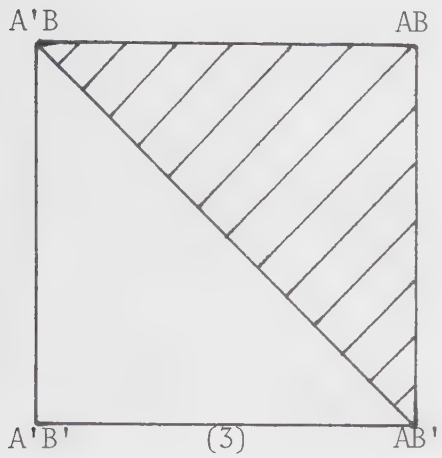
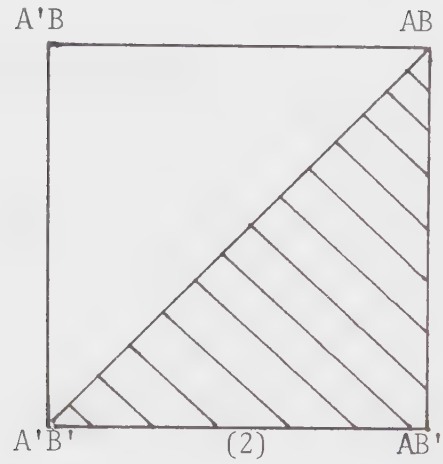
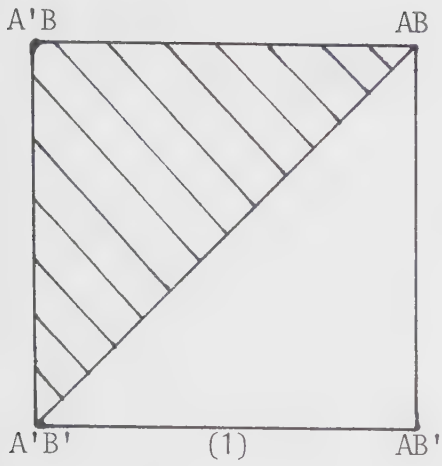
L'introduction d'une variable supplémentaire conduit à une représentation spatiale. Nous utilisons le prisme à base carrée - base définie ci-dessus - ; la quatrième variable (température, pression, fonctions d'excès) étant portée perpendiculairement à ce plan.

III - UTILISATION DU MODELE "I.E." POUR LE CALCUL DES FONCTIONS D'EXCES DES SYSTEMES RECIPROQUES.

Le calcul présenté au chapitre I suppose qu'une mole de mélange d'un système réciproque est obtenue à partir de X_A moles de AB, $(X_B - X_A)$ moles de A'B et X_B moles de A'B' ; dans ces conditions, l'enthalpie de mélanges est de la forme :

$$\Delta H = X_A X_B, \Delta H_O + X_A \Delta H_A + X_{A'} \Delta H_{A'} + X_B \Delta H_B + X_{B'} \Delta H_{B'} - X_A X_{A'} X_B X_{B'} \frac{(\Delta H_O)^2}{2 z' RT}$$

Le choix des trois sels constituants est arbitraire. Nous avons schématisé ci-dessous les diverses possibilités d'obtention du mélange réciproque.



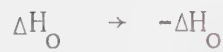
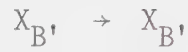
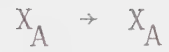
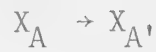
(le cas 1 correspond au cas traité ci-dessus)

REMARQUE

La notion de concentration négative étant difficile à concevoir, nous avons préféré limiter les domaines de concentration aux triangles hachurés.

Les enthalpies de mélange $(\Delta H)_2$, $(\Delta H)_3$ et $(\Delta H)_4$ (cas (2), (3) et (4)) sont facilement déduites de la formule précédente à l'aide des

permutations.



(2)

(3)

(4)

Cas (2)

mélange

$X_{A'}$ moles $A'B'$

$(X_B - X_{A'})$ moles AB'

X_B moles AB

$$(\Delta H)_2 = X_{A'} X_B \Delta H_O + X_A \Delta H_A + X_{A'} \Delta H_{A'} + X_B \Delta H_B + X_{B'} \Delta H_{B'}$$

$$- X_A X_{A'} X_B X_{B'} \frac{(\Delta H_O)^2}{2 z' RT}$$

Cas (3)

Une mole de mélange est obtenue à partir de :

$X_{A'}$ moles $A'B$

$(X_B - X_{A'})$ moles AB

$X_{B'}$ moles AB'

L'enthalpie de mélange $(\Delta H)_3$ s'écrit :

$$(\Delta H)_3 = - X_{A'} X_{B'} \Delta H_O + X_A \Delta H_A + X_{A'} \Delta H_{A'} + X_B \Delta H_B + X_{B'} \Delta H_{B'}$$

$$- X_A X_{A'} X_B X_{B'} \frac{(-\Delta H_O)^2}{2 z' RT}$$

Cas (4)

Une mole de mélange est obtenue à partir de :

$$\begin{aligned} X_A \text{ moles } AB' \\ (X_{B'} - X_A) \text{ moles } A'B' \\ X_B \text{ moles } A'B \end{aligned}$$

l'enthalpie de mélange $(\Delta H)_4$ s'écrit :

$$\begin{aligned} (\Delta H)_4 = - X_A X_B \Delta H_O + X_A \Delta H_A + X_{A'} \Delta H_{A'} + X_B \Delta H_B + X_{B'} \Delta H_{B'} \\ - X_A X_{A'} X_B X_{B'} \frac{(-\Delta H_O)^2}{2 z' RT} \end{aligned}$$

Il faut remarquer que chacune des expressions précédentes ne s'applique que dans ce triangle envisagé et tient compte par conséquent de la condition sur les fractions molaires le définissant.

Cas (1) $X_B \geq X_A$

Cas (2) $X_{B'} \geq X_{A'}$

Diagonale $AB - A'B'$ $X_B = X_A$ et $X_{B'} = X_{A'}$

$$(\Delta H)_1 = (\Delta H)_2$$

Cas (3) $X_B \geq X_{A'}$

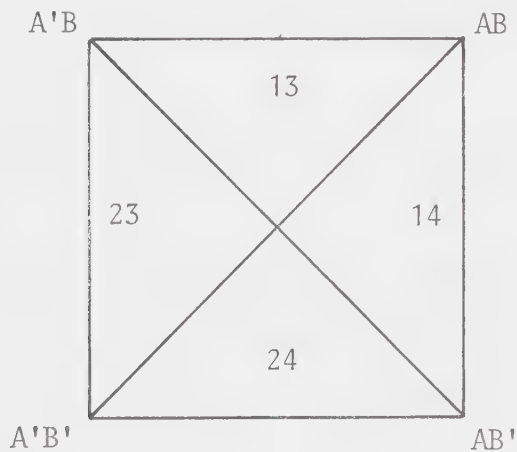
Cas (4) $X_{B'} \geq X_A$

Diagonale $AB' - A'B$ $X_B = X_{A'}$ et $X_{B'} = X_A$

$$(\Delta H)_3 = (\Delta H)_4$$

On voit ainsi qu'un mélange de composition donnée peut être obtenu avec un effet thermique différent, suivant les constituants de départ choisis.

Il est possible de calculer à priori la différence entre les deux effets thermiques de mélange possibles. Les deux diagonales AB - A'B' et A'B - AB' délimitent sur le carré des compositions, quatre triangles 13, 14, 24, 23 ; chacun d'entre eux vérifie deux des conditions sur les concen-



trations définies ci-dessus.

A l'intérieur de chaque triangle, il est immédiat de calculer la différence d'enthalpie de mélange résultant des constituants de départ choisis pour former le mélange

$$(\Delta H)_4 - (\Delta H)_1 = - X_A \Delta H_O$$

$$(\Delta H)_4 - (\Delta H)_2 = - X_B \Delta H_O$$

$$(\Delta H)_3 - (\Delta H)_1 = - X_{B'} \Delta H_O$$

$$(\Delta H)_3 - (\Delta H)_2 = - X_{A'} \Delta H_O$$

A titre d'exemple $(\Delta H)_4 - (\Delta H)_1 = - X_A \Delta H_O$ est la différence entre les enthalpies de formation d'un mélange de composition donnée, obtenu soit à partir de :

X_A moles AB'

$(X_{B'} - X_A)$ moles A'B'

X_B moles A'B

Soit à partir :

X_A moles AB

$(X_B - X_A)$ moles A'B

X_B , moles A'B'

On voit que l'effet thermique obtenu peut être différent, voire même endothermique, puis exothermique.

De ce qui précède, il ressort que ce calcul peut nous fournir deux nappes enthalpiques distinctes.

- l'une obtenue en prenant la diagonale du carré AB-A'B' ce qui correspond aux cas 1 et 2.

- l'autre en prenant la diagonale AB' - A'B ce qui correspond aux cas 3 et 4.

Ceci sera montré concrètement pour le système $\text{Li}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-$.

REMARQUE : Il est bien évident que le raisonnement développé ci-dessus est valable pour toutes les fonctions d'excès.

IV - APPLICATION AUX SYSTEMES RECIPROQUES $(\text{Li}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-)$, $(\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-)$ et $(\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{OH}^-, \text{NO}_3^-)$.

Pour présenter les résultats relatifs aux trois systèmes étudiés, nous conserverons la même présentation. Toutefois, dans un but de simplification, nous ne donnerons une représentation spatiale et plane des enthalpies de formation que pour le système $(\text{Li}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-)$.

Tous les calculs ont été réalisés avec l'ordinateur IBM 1130 du Centre de St-Jérôme.*

* - Nous tenons à remercier ici Monsieur CORDONNIER pour l'aide indispensable qu'il nous a prodiguée au cours de ce travail.

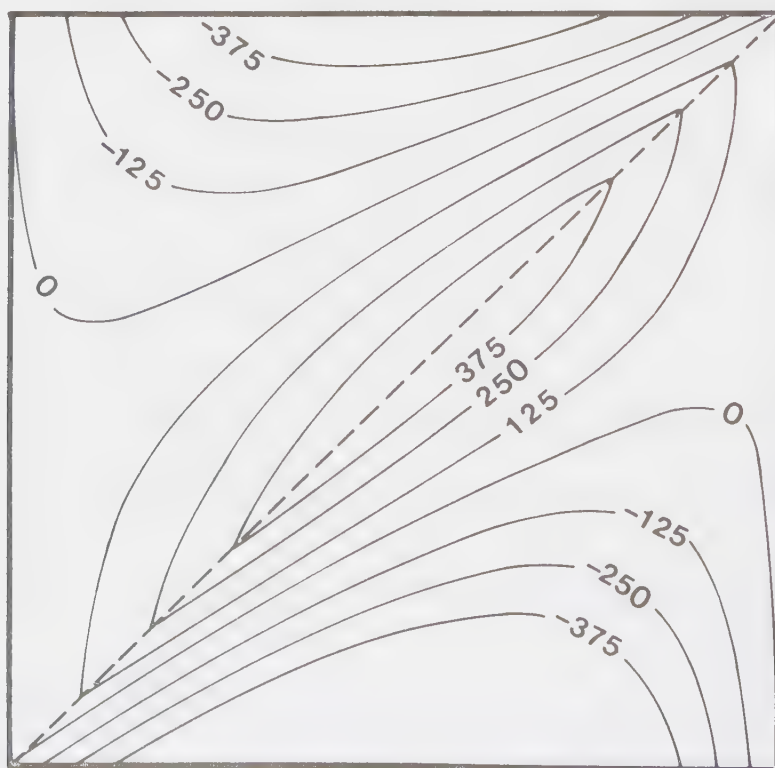
I - SYSTEME (Li⁺,K⁺//NO₃⁻, Br⁻).

a) Données utilisées :

ENTHALPIES (en kcal.mol. ⁻¹)	ORIGINE
$\Delta H_{Li^+} = 0,09 X_{NO_3} X_{Br}$	ce travail
$\Delta H_{K^+} = 0,16 X_{NO_3} X_{Br}$	"
$\Delta H_{NO_3^-} = X_{Li} X_K (- 2,05 - 0,1 X_{Li})$	"
$\Delta H_{Br^-} = X_{Li} X_K (- 3,16 - 0,42 X_{Li} - 0,47 X_{Li} X_K)$	réf. (3)
$\Delta H_O = 4,52 \text{ kcal.}$	ce travail
$Z = 5$	réf. (4)

KNO₃

LiNO₃



KBr

LiBr

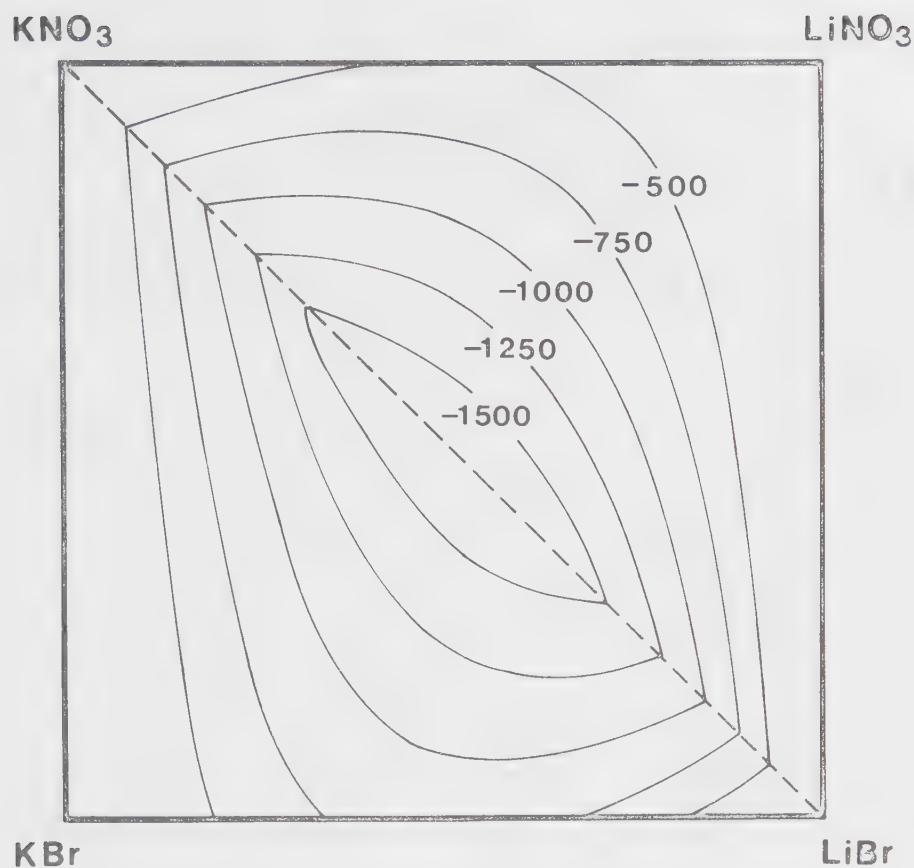


FIGURE IV-2

b - Résultats.

* - La figure IV-1 indique les courbes iso enthalpiques obtenues en choisissant comme constituants soit $\text{KBr} - \text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ soit $\text{KBr} - \text{LiNO}_3 - \text{LiBr}$.

* - La figure IV-2 est la représentation plane, des courbes iso-enthalpiques, obtenues en choisissant comme constituants soit $\text{KNO}_3 - \text{LiBr} - \text{KBr}$ soit $\text{KNO}_3 - \text{LiBr} - \text{LiNO}_3$.

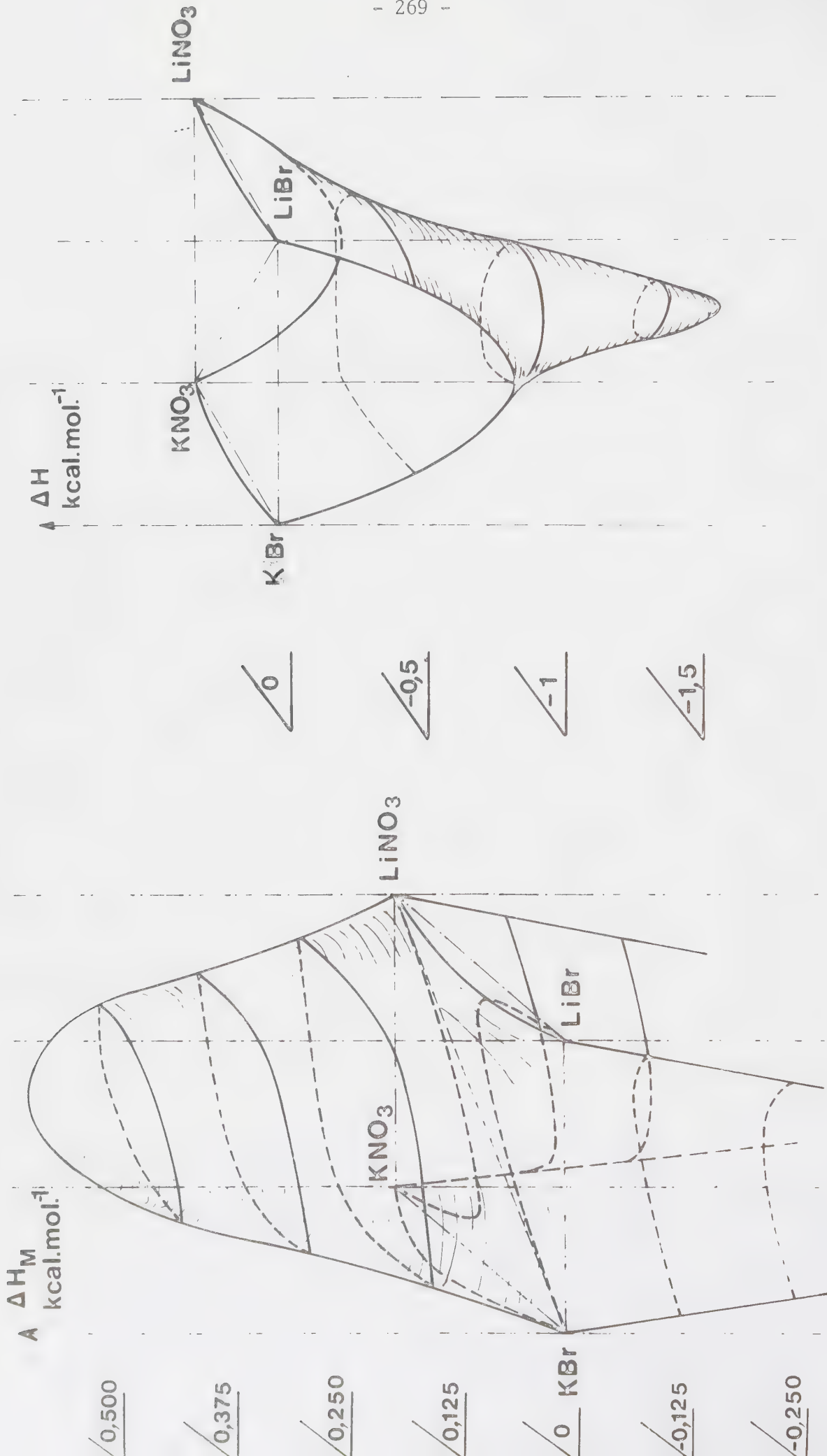


FIGURE IV-4

FIGURE IV-3

Les figures IV-3 et IV-4 donnent une représentation spatiale qualitative des nappes enthalpiques obtenues.

On constate que suivant la diagonale choisie et le domaine de concentration, cette nappe peut être au-dessus ou au-dessous du plan $\Delta H = 0$.

II - SYSTEME (Na^+ , K^+ / NO_3^- Br^-)

a) Données utilisées

ENTHALPIES (en kcal.mol ⁻¹)	ORIGINE
$\Delta H_{\text{Na}^+} = 0,36 X_{\text{NO}_3} X_{\text{Br}}$	Ce travail
$\Delta H_{\text{K}^+} = 0,16 X_{\text{NO}_3} X_{\text{Br}}$	"
$\Delta H_{\text{NO}_3^-} = X_{\text{Na}} X_{\text{K}} (- 0,43 - 0,06 X_{\text{Na}})$	"
$\Delta H_{\text{Br}^-} = X_{\text{Na}} X_{\text{K}} (- 0,53 - 0,03 X_{\text{A}})$	Ref (5)
$\Delta H_{\text{O}} = 0,97 \text{ kcal}$	ce travail
$Z = 5$	Ref.(4)

b) Résultats.

La figure IV-5 est la représentation plane des courbes enthalpies obtenues soit à partir de NaNO_3 , KBr , KNO_3 , soit à partir de NaNO_3 , KBr , NaBr . La figure IV-6 correspond à la seconde représentation.

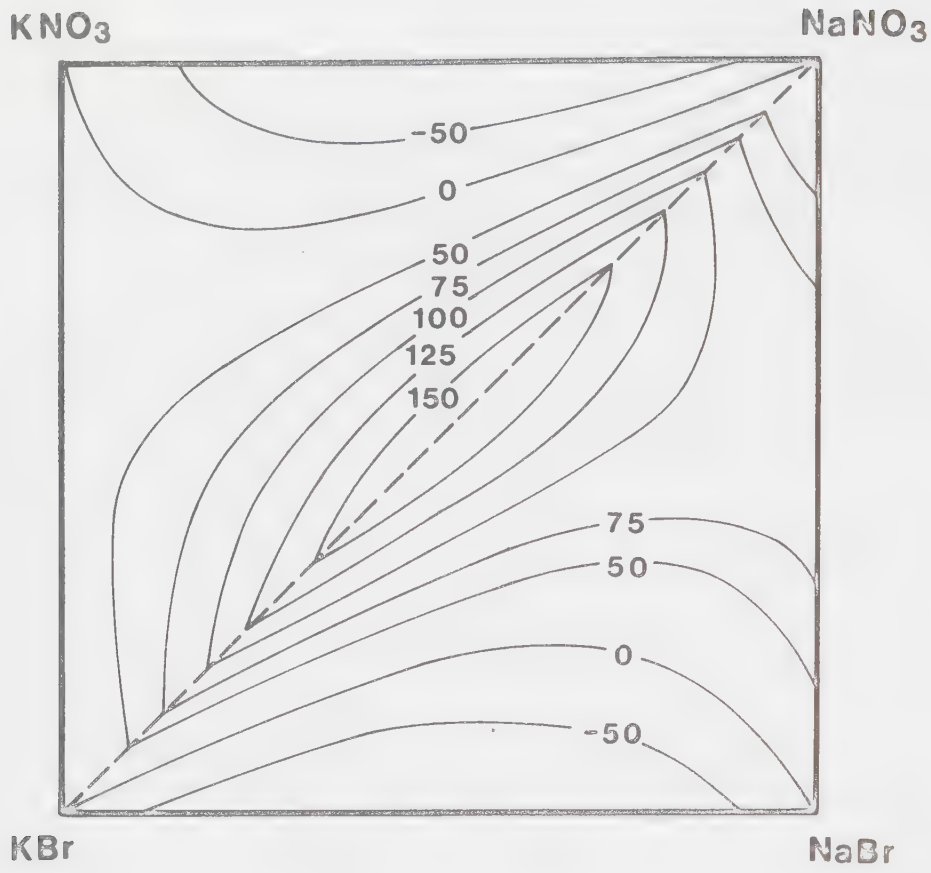


Figure IV-5

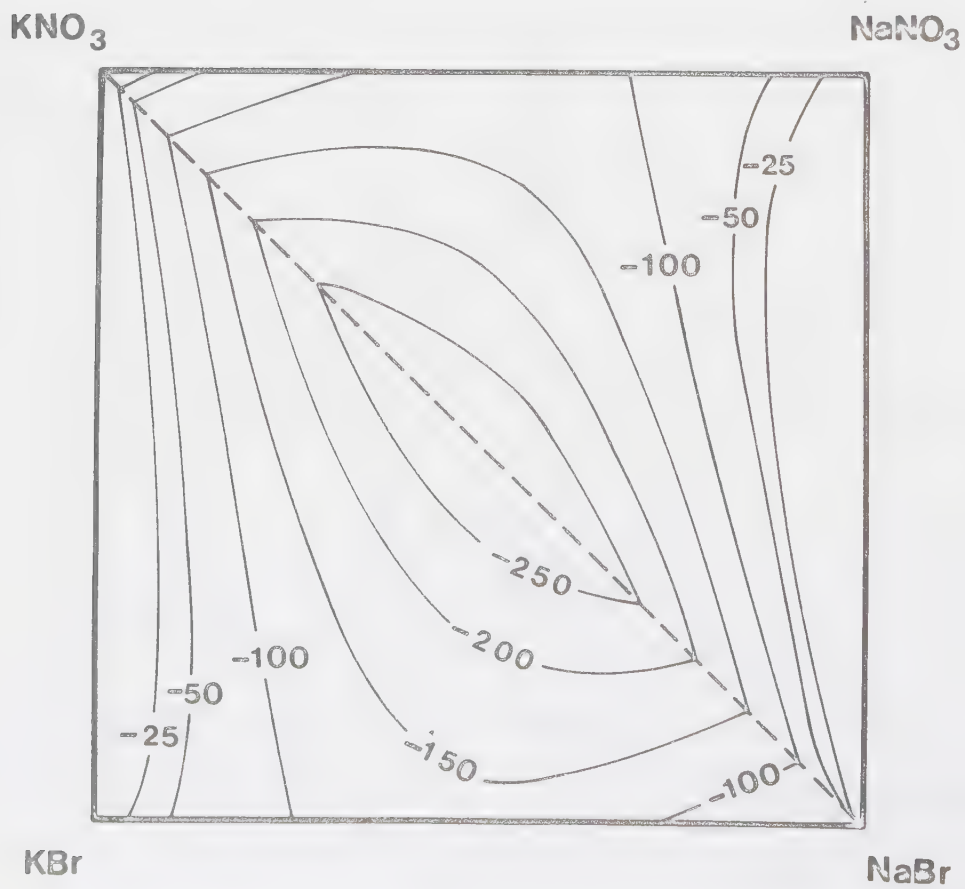


Figure IV-6

III - SYSTEME (Na⁺, K⁺ // OH⁻, NO₃⁻)

a) Données utilisées

ENTHALPIES (en kcal.mol ⁻¹)	ORIGINE
$\Delta H_{Na^+} = X_{OH} X_{NO_3} (-0,95 - 0,2 X_{OH})$	ce travail
$\Delta H_{K^+} = -0,5 X_{OH} X_{NO_3}$	"
$\Delta H_{OH^-} = -0,65 X_{Na} X_K$	"
$\Delta H_{NO_3^-} = X_{Na} X_K (-0,43 - 0,06 X_{Na})$	"
$\Delta H_O = 8,2 \text{ kcal}$	ce travail
$Z = 5$	réf. (4)

b) Résultats.

Ils sont consignés sur les figures IV-7 et IV-8, correspondant aux diagonales.

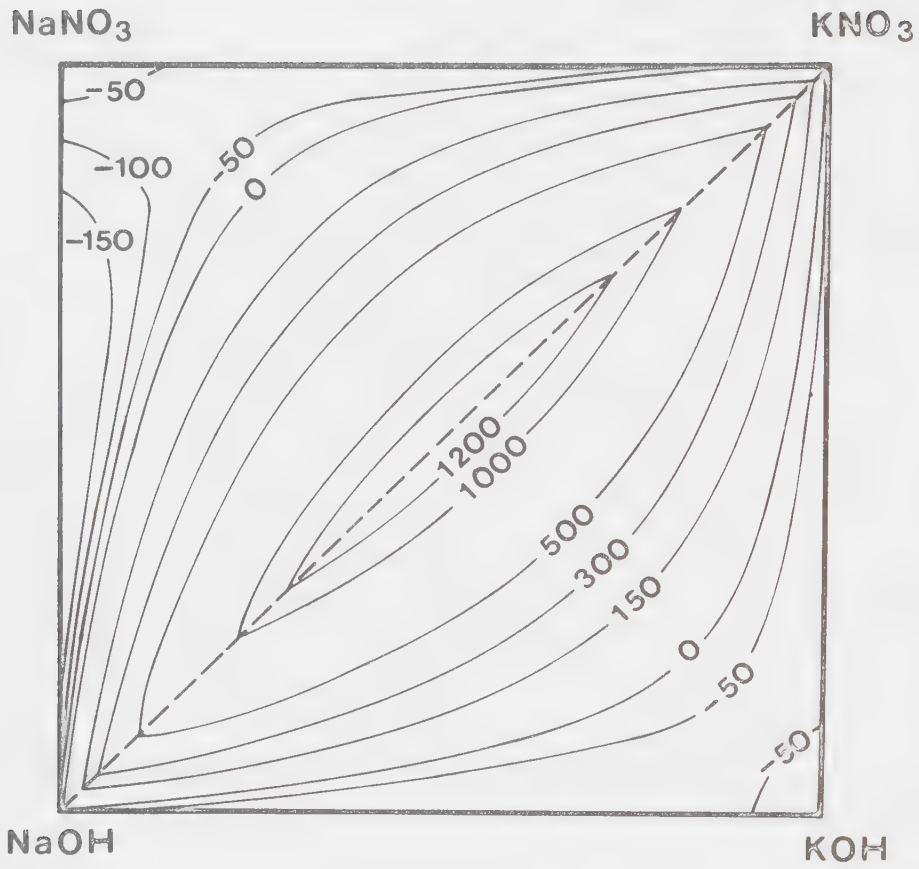


FIGURE IV-7

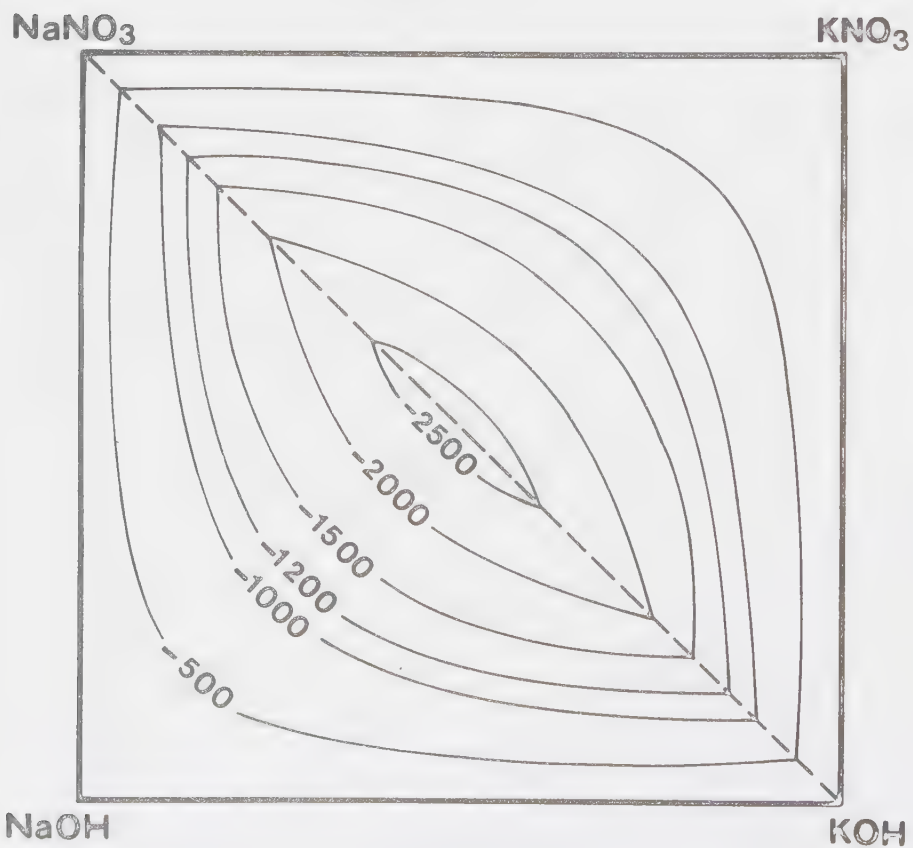


FIGURE IV-8

REMARQUE.

Il est bien évident que toutes ces évaluations doivent être soumises à vérification, donc que des résultats expérimentaux sont encore nécessaires, mais on peut logiquement penser que les écarts entre les nappes expérimentales et calculées seront faibles car le nombre de données expérimentales introduites est important (binaires limitrophes et binaires diagonaux).

Le fondement théorique du modèle des ions entourés permet d'obtenir des grandeurs partielles d'excès par dérivation des grandeurs intégrales, un calcul analogue nous conduirait à l'évaluation et à la représentation des enthalpies partielles.

§

§

§

C O N C L U S I O N

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement thermodynamique de systèmes réciproques de sels fondus du type A, A'//B, B'.

Un tel système comportant deux cations et deux anions ayant la même charge, peut être formellement décrit à partir de trois des quatre sels AB, A'B, AB' et A'B'.

De ce fait - et c'est ce que montrent les diverses théories élaborées pour ces systèmes - les propriétés thermodynamiques d'un mélange réciproque sont tributaires :

- de celles des quatre systèmes binaires à ion commun obtenus par combinaison, deux à deux des sels précédents
- de la réaction d'échange entre les sels précédents qui le caractérisent.

De ce fait, notre travail expérimental qui a porté sur les systèmes réciproques $\text{Li}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{OH}^-, \text{NO}_3^-$ comprend tout d'abord l'étude des différents systèmes binaires limitant chacun des précédents mélanges réciproques.

Les résultats obtenus pour l'enthalpie de mélange des trois mélanges à anion commun nitrate de lithium - nitrate de potassium, nitrate de sodium - nitrate de potassium et hydroxyde de sodium - hydroxyde de

potassium sont parfaitement représentés par le modèle en "ions entourés", dans l'hypothèse d'une répartition aléatoire des ions sur leurs sous-réseaux respectifs. La comparaison des résultats calorimétriques et cryométriques relatifs au système $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ montre que l'entropie d'excès de ce mélange est très faible et que l'hypothèse précédente de désordre complet s'avère justifiée.

Les résultats obtenus pour le système hydroxyde de sodium - hydroxyde de potassium, en ce qui concerne l'interprétation énergétique de l'effet de mélange, ont montré que les interactions entre cations alcalins en milieu nitrate d'une part, et en milieu hydroxyde d'autre part, étaient voisines, ce qui permet d'estimer l'ordre de grandeur de l'enthalpie de mélange pour toute la série des hydroxydes alcalins ; cette estimation n'est pas sans intérêt, compte tenu des difficultés posées par l'étude expérimentale de ces produits corrosifs.

Les mélanges à cation commun étudiés, présentent un comportement plus complexe que ceux à anion commun. Les résultats calorimétriques relatifs aux trois systèmes nitrate alcalin - bromure alcalin montrent qu'en plus des interactions coulombienne, de polarisation, LONDON - VAN DER WAALS, il convient de tenir compte, comme l'ont déjà fait remarquer FLOOD et KLEPPA, d'une contribution supplémentaire due à la répulsion s'exerçant entre ions plus proches voisins de même charge.

Il est possible à l'aide du modèle en "ions entourés" d'estimer l'enthalpie de formation d'un mélange réciproque à toute concentration à partir :

- des enthalpies de mélange des quatre systèmes binaires le limitant

- de la variation d'enthalpie d'échange associée à la réaction d'échange définie précédemment.

Cette dernière grandeur peut être déterminée à l'aide des données de la littérature (enthalpies de formation, transition, fusion...) relatives aux quatre sels purs participant à la réaction d'échange : nous avons montré que la valeur ainsi obtenue pour l'enthalpie d'échange pouvait être affectée d'une incertitude assez grande et conduisait à des valeurs estimées de l'enthalpie de mélange assez différentes de celles mesurées. Nous avons donc préféré une évaluation plus directe de l'enthalpie d'échange dans les conditions expérimentales en utilisant, pour un système réciproque donné, les enthalpies de mélange mesurées pour ses deux diagonales.

L'étude calorimétrique des deux diagonales du mélange réciproque Li^+ , K^+ // NO_3^- , Br^- met en évidence l'influence des binaires limitrophes sur le comportement du système réciproque.

Nous remarquons, par exemple, que l'enthalpie de mélange de la diagonale nitrate de potassium - bromure de lithium est environ quatre fois plus grande en valeur absolue que celle de la diagonale nitrate de lithium - bromure de potassium, ceci provient du fait que les deux binaires nitrate de lithium - nitrate de potassium, bromure de lithium - bromure de potassium sont grandement exothermiques tandis que les deux autres binaires à ion commun nitrate de potassium - bromure de potassium, nitrate de lithium - bromure de lithium sont faiblement endothermiques.

La comparaison entre les résultats calorimétriques relatifs

aux diagonales du mélange réciproque précédent et ceux relatifs aux diagonales du système $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-$ montre bien l'influence du remplacement d'un cation par l'autre sur le comportement du mélange réciproque. Pour le premier, nous avons obtenu une enthalpie d'échange et enthalpie de formation beaucoup plus grande que pour le deuxième. Par étude cryométrique, nous avons montré que le premier système a le comportement d'un réciproque irréversible, alors que le deuxième système est réversible.

L'étude calorimétrique des deux mélanges hydroxyde de sodium - nitrate de potassium, hydroxyde de potassium - nitrate de sodium qui constituent les deux diagonales du système réciproque $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{OH}^-, \text{NO}_3^-$, permet de mettre en évidence un comportement différent de celui du système réciproque précédent. Pour le système $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{OH}^-, \text{NO}_3^-$ la valeur relativement grande de l'enthalpie d'échange (8 fois celle associée au mélange $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-$) conduit à un effet d'ordre mis en évidence par les résultats d'enthalpie de mélange obtenue pour les deux diagonales et montre que le remplacement de l'ion Br^- par l'ion OH^- affecte grandement les propriétés du mélange réciproque.

Finalement nous indiquons le mode de calcul permettant l'estimation de l'enthalpie de formation d'un mélange réciproque à toute concentration. Les exemples d'application que nous donnons dans le cas des systèmes $\text{Li}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{Br}^-$ et $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{NO}_3^-, \text{OH}^-$ montrent qu'un mélange réciproque de composition donnée peut être obtenu de deux manières différentes, correspondant à un effet thermique différent en intensité et en signe. La représentation spatiale donnée dans le cas du

premier de ces systèmes visualise les deux nappes enthalpiques distinctes qu'il est possible de construire autour de chacune des diagonales du mélange réciproque.

Nous pensons que ce procédé d'estimation est une voie d'approche de l'évaluation des grandeurs de formation de mélange et des diagrammes de phase des systèmes ioniques complexes.

§

§

§

B I B L I O G R A P H I E

INTRODUCTION

- / 1 / P. FAUGERAS
Propriétés thermodynamiques et utilisation des milieux ioniques fondus, Marseille (1974).
- / 2 / BAES C.F. Jr.
U.S.G.R.D.R., 73 - Conf.- 730 701 - 1/GA (1973).
- / 3 / Y. DOUCET
Techniques Modernes et Applications de la Cryométrie, Dunod, Paris, (1959).
- / 4 / M. GAUNE-ESCARD
Thèse Doct. Sci. Phys., Marseille, 22 Novembre (1972).
- / 5 / M. BLANDER
Molten Salt Chemistry, Interscience Publishers, (1964)
- / 6 / BLOOM & HARRY
The Chemistry of molten salts, W.A. Benjamin, Inc., New York, (1967).
- / 7 / G. CHARLOT & B. TREMILLON
Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus, Gauthier-Villars, Paris, (1963).
- / 8 / K. YU. DELIMARSKII & F.B. MARKOV
Electrochemistry of fused salts, the Sigma Press, Washington, D.C. (1961)
- / 9 / J. LUMSDEN
Thermodynamics of molten salt mixtures, Academic Press, London & New York, (1966).
- / 10 / G. MAMANTOV
Molten salts, Marcel Dekker, New York, (1969).
- / 11 / B.R. SUNDHEIM
Fused salts, Mc Graw Hill Book Co., (1964).
- / 12 / J. BRAUNSTEIN, G. MAMANTOV & G.P. SMITH
Advances in Molten Salt Chemistry, Vol. 1-2, (1973).
- / 13 / M. GAUNE-ESCARD, J.C. MATHIEU, P. DESRE & Y. DOUCET
J. Chim. Phys., (1972), 9, 1390.

- / 14 / M. GAUNE-ESCARD, J.C. MATHIEU, P. DESRE & Y. DOUCET
J. Chim. Phys., (1972), 9, 1397.
- / 15 / M. GAUNE-ESCARD & J.P. BROS
Third International Conférence on Chemical Thermodynamics, (1973),
Vienne.
- / 16 / M. GAUNE-ESCARD, J.C. MATHIEU, P. DESRE & Y. DOUCET
J. chim. Phys., (1973), 6, 1003.
- / 17 / M. GAUNE-ESCARD, J.C. MATHIEU, P. DESRE & Y. DOUCET
J. chim. Phys., (1973), 7-8, 1033.
- / 18 / M. GAUNE-ESCARD, J.C. MATHIEU, P. DESRE & Y. DOUCET
J. chim. Phys., (1973), 11-12, 1666.
- / 19 / M. GAUNE-ESCARD
J. chim. Phys. (à paraître).
- / 20 / M. GAUNE-ESCARD
J. chim. Phys. (à paraître).
- / 21 / J.H. HILDEBRAND & R.L. SCOTT
The solubility of non electrolytes, Dover Public Inc.
New York, (1964).
- / 22 / E.A. GUGGENHEIM
Mixtures, Oxford Clarendon Press, (1952).
- / 23 / H.K. HARDY
Acta Met., (1953), 1, 202.
- / 24 / H. FLOOD, T. FORLAND, K. GRJOTHEIM
Z. Anorg. Allgem. Chem., (1954), 276, 289.
- / 25 / T. FORLAND
Norg. Tek. Vitenskapsakad, (1957), sér. 2, n°4
- / 26 / M. BLANDER & S.J. YOSIM
J. Chem. Phys., (1963), 39, 2610.
- / 27 / H. AGHAI-KHAFRI, M. GAUNE-ESCARD & J.P. BROS
J. chim. Phys., (1972), 9, 1403
- / 28 / H. AGHAI-KHAFRI, M. GAUNE-ESCARD
Société de Chimie Physique, Section Méditerranéenne,
Montpellier (Novembre 1973).

- / 29 / H. AGHAI-KHAFRI, M. GAUNE-ESCARD & J.P. BROS
Revue Internationale des Hautes Températures et Refractaires
(à paraître).
- / 30 / H. AGHAI-KHAFRI, M. GAUNE-ESCARD
Propriétés thermodynamiques et utilisation des milieux ioniques
fondus, Marseille (Mars 1974).
- / 31 / M. GAUNE-ESCARD, H. AGHAI-KHAFRI
Conférence de Thermodynamique chimique
GRENOBLE, (Octobre 1973).
- / 32 / M. GAUNE-ESCARD, H. AGHAI-KHAFRI
Société de chimie physique, Section méditerranéenne,
Montpellier, (Mai 1972).
- / 33 / H. AGHAI-KHAFRI, M. GAUNE-ESCARD
Journées Sels Fondus
Louvain - la - Neuve, (Mars 1974).
- / 34 / H. AGHAI-KHAFRI, M. GAUNE-ESCARD
Journées de calorimétrie et d'analyse thermique
Rennes, (Mai 1974).

§

§

§

CHAPITRE I

- / 1 / J. ZARZYCKI
J. Phys. et le Rad., (1958), 19, 13, A.
- / 2 / FURUKAWA
Disc. Faraday Soc. (1961), 53.
- / 3 / H.A. LEVY, P.A. AGRON, M.A. BREDIG & M.D. DANFORD
Ann. N.Y. Acad. Sci., (1960), 79, 762.
- / 4 / J.Y. DERRIEN & J. DUPUY
Propriétés thermodynamiques et utilisation des milieux ioniques fondus, (Mars 1974).
- / 5 / M. TEMKIN
Acta Physico Chim., U.R.S.S., (1945), 20, 411.
- / 6 / T. FORLAND
J. Phys. Chem., (1955), 59, 152.
- / 7 / J. LUMSDEN
Thermodynamics of molten salt mixtures, Academic Press, London, (1966).
- / 8 / M. BLANDER
J. Chem. Phys., (1962), 36, 1092.
- / 9 / J. LUMSDEN
Disc. Faraday Soc., (1961), 32, 138
- / 10 / J.E. MAYER
J. Chem. Phys., (1933), 1, 270.
- / 11 / J.E. MAYER
J. Chem. Phys., (1933), 1, 327.
- / 12 / F. LONDON
Z. Physik. Chem., (1930), B 11, 222.
- / 13 / J.H. HILDEBRAND & R.L. SCOTT
The solubility of non electrolytes, Dover Public Inc., New-York, (1964).

- / 14 / E.A. GUGGENHEIM
Mixtures (1952), Oxford Clarendon Press.
- / 15 / T. FORLAND
Dans "Fused Salts" Editeur B.R. SUNDHEIM
Mc Graw - Hill Book, company, (1964).
- / 16 / M. GAUNE-ESCARD, J.C. MATHIEU, P. DESRE & Y. DOUCET
J. Chim. Phys., (1972), 9, 1390.
- / 17 / M. GAUNE-ESCARD, J.C. MATHIEU, P. DESRE & Y. DOUCET
J. Chim. Phys., (1972), 9, 1397.
- / 18 / M. GAUNE-ESCARD, J.C. MATHIEU, P. DESRE & Y. DOUCET
J. Chim. Phys., (1973), 11-12, 1666.
- / 19 / H.K. HARDY
Acta Met., (1953), 1, 202.
- / 20 / A.G. BERGMAN & N.S. DOMBROVSKAYA
J. Russ. Phys. Chem. Soc. (1929), 61, 1451.
- / 21 / J.L. WOOD & L.J. BREITHAUP
J. Am. Chem. Soc. (1952), 74, 727.
- / 22 / J.E. RICCI
Dans "Molten salt Chemistry" Editeur M. BLANDER
Interscience publishers, (1964).
- / 23 / G.G. DIOGENOV
J. Chem. S.S.S.R., (1953), 23, 1721.
- / 24 / G.M. UNZHAROV
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. (1953), 90, 63.
- / 25 / H. FLOOD, T. FORLAND & K. GRJOTHEIM
Z. Anorg. Allgem. Chem., (1954), 276, 289.
- / 26 / T. FORLAND
Norg. Tek. Vitenskapsakad., (1957), ser. 2, n°4.
- / 27 / O.J. KLEPPA & L.S. HERSH
J. Chem. Phys., (1961), 34, 351.
- / 28 / L.S. HERSH & O.J. KLEPPA
J. Chem. Phys., (1965), 42, 1309.

- / 29 / O.J. KLEPPA, S.L. HERSH & J.M. TOGURI
Acta Chem. Scand., (1963), 17, 2681.
- / 30 / H. AGHAI-KHAFRI, M. GAUNE-ESCARD & J.P. BROS
J. Chim. Phys., (1972), 9, 1403.
- / 31 / M. BLANDER
J. Chem. Phys., (1961), 34, 697.
- / 32 / O.J. KLEPPA & J.M. TOGURI
Selected topic in high temperature chemistry, Universitetsforlaget,
Oslo, (1966).
- / 33 / M. BLANDER & S.J. YOSIM
J. Chem. Phys. (1963), 39, 2610.
- / 34 / H. REISS, J. KATZ & O.J. KLEPPA
J. Chem. Phys., (1962), 36, 144.
- / 35 / H. TED DAVIS & S.A. RICE
J. Chem. Phys., (1964), 41, 14
- / 36 / H. REISS & S.W. MAYER
J. Chem. Phys., (1961), 34, 2001.
- / 37 / H. REISS, S.W. MAYER & J.L. KATZ
J. Chem. Phys., (1961), 35, 820.
- / 38 / H.C. LONGUET-HIGGINS
Proc. Roy. Soc., (London), (1951), A 205, 247.
- / 39 / R. ZWANZIG
J. Chem. Phys., (1954), 22, 1420.
- / 40 / M. BLANDER
J. Chem. Phys., (1962), 37, 172.
- / 41 / M. BLANDER & J. BRAUNSTEIN
Ann. New-York, Acad. Sci., (1960), 79, 838.
- / 42 / M. BLANDER
Dans "Molten salt chemistry" Interscience Publishers, (1964).
- / 43 / M. GAUNE-ESCARD, J.C. MATHIEU, P. DESRE et Y. DOUCET
J. Chim. Phys., (1973), 6, 1003.

/ 44 / M. GAUNE-ESCARD, J.C. MATHIEU, P. DESRE et Y. DOUCET
J. Chim. Phys., (1973), 7-8, 1033.

/ 45 / BRAGG et WILLIAMS
Proc. Roy. Soc., (1934), A 145, 699.

§

§

§

CHAPITRE II

- / 1 / A. TIAN
C.R. Soc. Biol., Fr., (1922), 87, 869-72.
- / 2 / E. CALVET & H. PRAT
Microcalorimétrie, Paris, Masson, (1955).
- / 3 / E. CALVET & H. PRAT
Récents progrès en microcalorimétrie, Paris, Dunod, (1955).
- / 4 / J.P. BROS
Thèse Doct. Sci. Phys., Marseille, 9 Juillet 1968.
- / 5 / THERMOCHIMIE. MARSEILLE 30 Juin - 2 Juillet 1971.
Colloques Internationaux du C.N.R.S. n°201.
- / 6 / M. GAUNE-ESCARD, J.P. BROS & Y. DOUCET
C.R. Acad. Sci., Fr., (1970), 270 C, 509-511.
- / 7 / H. AGHAI-KHAFRI
Thèse Doct. Spécialité, Marseille, 26 Juin 1973.
- / 8 / M. BLANDER
Dans "Molten salt chemistry" Editeur M. BLANDER
interciences Publishers, (1964).
- / 9 / K.K. KELLEY
Bull. U.S. Bur. Miner. 584, (1960).
- / 10 / O.J. KLEPPA & S.V. MESCHEL
J. Phys. chem., (1963), 67, 668.
- / 11 / Y. DOUCET
Techniques Modernes et Applications de la cryométrie,
Dunod, Paris, (1959).
- / 12 / "HAND BOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS"
Editeur ROBERT C. WEAST, (1969-1970).
- / 13 / J. LUMSDEN
Thermodynamics of molten salt mixtures, Academic Press,
(1966).
- / 14 / SCHLENK & HAACK
"Nouveau traité de chimie minérale" (Tome II) (1963)
Editeur P. PASCAL & A.P. ROLLET

CHAPITRE III

- / 1 / M. GAUNE-ESCARD
Thèse Doct. Sci. Phys., Marseille, 22 Novembre 1972.
- / 2 / C. SINISTRINI & P. FRANZOSINI
Ric. Sci. Pant., (1963) II A, 4, 419.
- / 3 / O.J. KLEPPA & S.L. HERSH
J. Chem. Phys., (1961), 34, 351.
- / 4 / J.H. HILDEBRAND & R.L. SCOTT
The solubility of non electrolytes, Dover Public Inc.
New-York, (1964).
- / 5 / A.E. GUGGENHEIM
Mixtures, Oxford Clarendon Press, 1952.
- / 6 / C. VALLET
J. Chem. Thermodynamics, (1972), 1, 105.
- / 7 / M. GAUNE-ESCARD, J.C. MATHIEU, P. DESRE & Y. DOUCET
J. Chim. Phys., (1972), 9, 1390.
- / 8 / M. TEMKIN
Acta Physico Chim. U.R.S.S., (1945), 20, 411
- / 9 / H.R. CARVETH
J. Phys. Chem., (1898), 2, 209.
- / 10 / W.D. HARKINS, G.L. CLARK
J. Amer. Chem. Soc., (1915), 37, 1816.
- / 11 / G.A. BUKHALOVA, M.L. TCHOLOKHOVITCH & A.G. BERGMAN
D.A.N. S.S.S.R., (1950), 71, 287.
- / 12 / P.I. PROCENKO
J.E. O. Kha, (1952), 22, 1313.
- / 13 / L.S. HERSH & O.J. KLEPPA
J. Chem. Phys., (1965), 42, 1309.

- / 14 / M. GAUNE-ESCARD, J.C. MATHIEU, P. DESRE, & Y. DOUCET
J. Chim. Phys., (1973), 11-12, 1666.
- / 15 / C. VALLET
Thèse Doct. Sci. Phys., Marseille, 5 Mars 1970.
- / 16 / O.J. KLEPPA
J. Phys. Chem., (1960), 64, 1937.
- / 17 / M. BLANDER
J. Chem. Phys., (1961), 34, 697.
- / 18 / O.J. KLEPPA, L.S. HERSH & J.M. TOGURI
Acta Chem. Scand., (1963), 17 N°10, 2681.
- / 19 / T. FORLAND
"On the properties of some mixtures of fused salts"
N.T.H. Trykk, Trondheim, Norway, (1958).
- / 20 / N.A. RESHETNIKOV & N.I. VILUTIS
a) Zh. Neorg. Khim., (1959), 4, 124,
b) J. Russ. Inorg. Chem., (1959), 4, 49.
- / 21 / J. LUMSDEN
Thermodynamics of molten salt mixtures, Academic Press,
London & New-York, (1966).
- / 22 / T.B. DOUGLAS & J.L. DEVER
J. Res. Nat. Bur. Stand., (1954), 53, 81.
- / 23 / M. MARTIN-RETORTILLO & E. MOLES
Anales Soc. espann Fis. Quim., (1933), 31, 830.
- / 24 / A.G. BERGMAN & N.A. RESHETNIKOV
Izvest. Sektora Fiz. Khim., Anal., Inst. Obshchei Neorg. Khim.,
Akad. Nauk S.S.S.R., (1954), 25, 208.
- / 25 / K.K. KELLEY
Bull. U.S. Bur. Mines 584, (1960).
- / 26 / M. BLANDER
"Molten Salt Chemistry", Interscience Publishers, (1964).
- / 27 / M.E. MELNICHAK & O.J. KLEPPA
J. Chem. Phys., (1970), 52, 1790.

- / 28 / O.J. KLEPPA & L.S. HERSH
J. Chem. Phys. (1961), 36, 544.
- / 29 / J.L. HOLM & O.J. KLEPPA
J. Chem. Phys., (1968), 49, 2425.
- / 30 / F.D. ROSSINI
"Selected values of chemical Thermodynamic properties".
U.S. N.B.S. Cir. 500, (1952).
- / 31 / G.J. JANZ, A.T. WARD & R. REEVES
Tech. Bull. Ser., Rensselaer Polytechnic Inst., Troy,
New-York, (1964).
- / 32 / A.S. DOWRKIN & M.A. BREDIG
J. Phys. Chem., (1960), 64, 269.
- / 33 / O.J. KLEPPA & S.V. MESCHEL
J. Phys. Chem., (1963), 67, 668.
- / 34 / R.N. NYANKOVSKAYA
Izvest. Sektova. Fiz. Khim., Anal.-Inst. Obshchei
Neorg., Khim. Akad. Nauk. S.S.S.R., (1952), 21, 259-261.
- / 35 / S.V. MESCHEL & O.J. KLEPPA
J. Phys. Chem., (1964), 68, 3840.
- / 36 / L. PAULING
"The nature of the chemical bond" Cornell Univ. Press,
Ithaca, New-York, (1948).
- / 37 / A.F. OPARINA & N.S. DOMBROVSKAYA
J. Russ. Inorg. Chem., (1961), 6, 1198.
- / 38 / G. HEVESY
Z. Phys. Ch., (1910), 73, 667.
- / 39 / B. NEUMAN & E. BERGVE
Z. Elektroch., (1914), 20, N°9, 271.
- / 40 / A.G. BERGMAN & B.A. KITROV
Izv. Sektora Fiz. Chim. Analiza, S.S.S.R., (1952), 21, 199.
- / 41 / N.A. RESHETNIKOV & G.M. UNZHAKOV
Izv. Sektora Fiz. Chim. Analiza, S.S.S.R., (1952), 87, 791.

- / 42 / B.A. KITROV
Izv. Sektora Fiz. Chim. Analiza, Inst. Obsc. Neorg. Chim.,
Acad. Nauk. S.S.S.R., (1954), 25, 236.
- / 43 / M.S. MAXIMENKO
Izv. Electrotechn. inst., bip. (1912), 6, 199.
- / 44 / E. JANECKE
Z. Anorg. u. Allg. Ch., (1930), 188, 72.
- / 45 / G.G. DIOGENOV
D.A.N. S.S.S.R., (1953), 89, 305.
- / 46 / V.A. SOKOLOV & N.E. SHMIDT
Izvest. Sektora Fiz. Khim. Anal. Inst. Obschei Neorg.
Khim Akad. Nauk. S.S.S.R., (1956), 27, 217.
- / 47 / N.A. RESHETNIKOV & N.I. VILUTIS
Zhur. Neorg. Khim., (1958), 3, 371.
- / 48 / UNZHAKOV
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., (1952), 87, 791.
- / 49 / F.D. ROSSINI
"La thermochimie en métallurgie". Editeur O. Kubaschewski.
Traduit de l'anglais par R. Winand (1964).
- / 50 / R.P. SEWARD & K.E. MARTIN
J. Am. Chem. Soc., (1949), 71, 3564.
- / 51 / W.D. POWERS & G.C. BLALOCK
Rep. O.N.R.L. 1653, I.T.S., U.S. Dept. Commerce, Washington,
D.C. (1964).
- / 52 / M. BLANDER & E.B. LUNCHSINGER
J. Am. Chem. Soc., (1964), 86, 319.
- / 53 / J.E. RICCI
Dans "Molten salt chemistry" Editeur M. Blander. Interscience
Publishers, (1964).
- / 54 / H.M. GOODWIN & H.T. KALMUS
Phys. Rev., (1909), 28, 1.
- / 55 / G.J. JANZ & T.R. KOZLOWSKI
J. Phys. Chem., (1963), 67, 2857.

- / 56 / T. HU, H.C. KO, & G.L. HEPLER
J. Phys. Chem., (1964), 68, 387.
- / 57 / Y. DOUCET
Techniques modernes et Applications de la Cryométrie,
Dunod, Paris, (1959).
- / 58 / P. FRANZOSINI & C. SINISTRI
Ricerca Scient. R.C. (ii), (1963), A3, 411.
- / 59 / ILL'YASOV & G. Yu. LITVINOV
J. Russ. Inorg. Chem., (1972), 17, 607.
- / 60 / H.A. LEVY, P.A. AGRON, M.A. BREDIG & M.D. DANFORD
Ann. N.Y. Acad. Sci., (1960), 79, 762.
- / 61 / M. BLANDER
J. Chem. Phys., (1962), 36, 1092.
- / 62 / L.S. HERSH & O.J. KLEPPA
J. Chem. Phys., (1965), 42, 1309.
- / 63 / TEICHERT & KLEMM
"Nouveau Traité de chimie", Tome II, Editeur P. Paul Pascal
(1963).
- / 64 / J.R. TESSMAN, A.H. KAHN & W. SHOCKLEY
Phys. Rev., (1953), 92, 890.
- / 65 / "Hand Book of Chemistry and Physics"
Editeur Robert C. Weast, 1969-1970.
- / 66 / H.O. PRITCHARD
Chem. Rev., (1953), 52, 529.
- / 67 / J.E. MAYER
J. Chem. Phys., (1933), 1, 270.
- / 68 / H. FLOOD
Discus. Faraday Soc., (1961), 32, 168.

CHAPITRE IV

- / 1 / P. FAUGERAS
Propriétés thermodynamiques et utilisation des milieux ioniques
fondus, Marseille, (1974).
- / 2 / BAES C.F. Jr.
U.S.G.R.D.R., 73 - Conf. 730-701 1/GA
- / 3 / L.S. HERSH & O.J. KLEPPA
J. Chem. Phys., (1965), 42, 1305.
- / 4 / H.A. LEVY, P.A. AGRON, M.A. BREDIG & M.D. DANFORD
Ann. N.Y. Acad. Sci., (1960), 79, 762.
- / 5 / M. GAUNE-ESCARD
Thèse Doct. Sci. Phys, Marseille, 22 Novembre (1972).

§

§

§

*Vu et permis d'imprimer
Marseille, le 26 Juin 1974
Le Président.*

F. BOREL.

